ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

7. BAND, HEFT 4

MIT 15 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Einar Öhman, Röntgenographische Untersuchungen über das System Eisen—Mangan. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 3. 30.)

O. Hassel und *A. H. Uhl*, Über das gegenseitige Verhalten zweier polarer Molekülsorten in benzolischer Lösung und über die praktische Verwendbarkeit von Dipolflüssigkeiten als Lösungsmittel bei der Bestimmung elektrischer Momente. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 30.)

Max Bodenstein, Ein fettreiches Glasventil. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 3. 30.)

H. L. Donle und *K. L. Wolf*, Dipolmomente einiger Alkohole und Ester. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 3. 30.)

H. L. Donle und *G. Volkert*, Dipolmomente und Ultraviolettabsorption organischer Moleküle. (Eingegangen am 21. 3. 30.)

Hans Hansen, Über Koordinationseigenschaften von Halogeniden in der Nähe der Flüchtigkeitsgrenze mit Strukturbestimmungen an Halogeniden AX_4. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 3. 30.)

Lothar Meyer, Die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation, insbesondere von Stoffen mit frei drehbaren Gruppen. (Mit 17 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 3. 30.)

Über die Impulsvorgänge am heterogenen Katalysator und die Möglichkeit des Nachweises von Kettenreaktionen.

Von

K. Bennewitz und **W. Neumann.**

(Aus der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 30.)

Ordnet man ein wechselseitig inaktiviertes Platinblech nach Art eines Radiometers an einem Quarzfaden an, so sollte man erwarten, dass ein zugegebenes Reaktionsgemisch ($C_2H_4 + H_2$) bei der Katalyse infolge nicht verschwindender Resultante der Impulsmomente ein Drehmoment auf ersteres ausübt. Der Versuch ergab, dass dies Moment, wenn überhaupt vorhanden, sicher weniger als ein Tausendstel des theoretischen Wertes beträgt. Nach Diskussion aller Möglichkeiten scheint damit der Nachweis erbracht zu sein, dass nur ein verschwindend kleiner Teil der Reaktion am Katalysator selbst, der überwiegende Teil aber als Kettenreaktion im Gasraum verläuft.

Einleitung.

Bringt man in ein reaktionsfähiges Gasgemisch einen geeigneten Katalysator in Form eines Bleches, dessen eine Seite mit einer Deckschicht überzogen ist, so steht zu erwarten, dass als Folge der unsymmetrischen Vorgänge eine endliche Druckdifferenz auf diesem auftritt. Beim Auftreffen der Molekeln auf das Blech, bzw. die Deckschicht erteilen diese beiden Flächen die gleiche Bewegungsgrösse; beim Rückgang hingegen tritt im allgemeinen eine Differenz der Bewegungsgrössen dadurch auf, dass auf der katalytisch wirkenden Fläche eine Änderung der Molekulargewichte, und infolgedessen der Geschwindigkeiten, unter gewissen Umständen stattfindet. Diese Differenz der Bewegungsgrössen ist zwar klein, lässt sich aber trotzdem messen, wenn man als Katalysator ein im Schwerpunkt vertikal aufgehängtes Blech benutzt, dessen Halbflächen wechselseitig nach Art eines Radiometers abgedeckt sind.

In ähnlicher Art wurden 1897 von M. Cantor[1]) Versuche angestellt, die sich allerdings auf eine rein chemische Reaktion mit dem

[1]) M. Cantor, Ann. Physik **62**, 482. 1897.

Blech, und somit auf das Verschwinden von Molekeln aus dem Gasraum, beziehen und der Ergründung jetzt überholter Probleme galten, aber zeigen, dass derartige Messungen grundsätzlich möglich sind.

Cantor liess an einem *Cu*-Blech, welches wie oben beschrieben konstruiert war, Chlor zu Kupfer-(2)-chlorid reagieren. Die durch das festgehaltene Chlor auftretende Druckdifferenz errechnet sich nach der später abzuleitenden Gleichung:

$$\Delta p = \sqrt{\frac{\pi}{2} R T} \cdot \frac{1}{q} \cdot \frac{dv}{dt} \cdot \sqrt{M_{Cl_2}} \cdot$$

R = Gaskonstante in Erg/Mol,
T = absolute Temperatur,
q = reaktionsfähige Fläche in Quadratzentimetern,
$\frac{dv}{dt}$ = zeitlicher Umsatz in Mol/sec,
M_{Cl_2} = Molekulargewicht des Chlors,
Δp = Druckdifferenz in Dyn/cm².

Für die bei Cantor gegebenen Grössen errechnet sich ein $\Delta p = 3\cdot84 \cdot 10^{-3}$ Dyn/cm², während seine gefundenen Werte $\Delta p = 2\cdot08 \cdot 10^{-3}$ Dyn/cm² und $\Delta p = 1\cdot88 \cdot 10^{-3}$ Dyn/cm² betragen.

Während es sich bei Cantor um einen Effekt erster Ordnung, d. h. das Verschwinden von Masse handelt, haben wir bei katalytischen Vorgängen nur Effekte zweiter Ordnung, d. h. Verschiebungen innerhalb der Geschwindigkeit und Massen, eventuell der Molzahlen zu erwarten. Trotzdem sollten diese bei geeigneten Reaktionen gar nicht übermässig klein sein; und zwar in dem von uns untersuchten Fall der Äthanbildung aus Äthylen und Wasserstoff etwa ein Siebentel der der Kupferchlorierung. Da es ausserdem gelang, die Empfindlichkeit auf das etwa 30fache zu steigern, so stehen von dieser Seite keine experimentellen Bedenken entgegen.

Auch K. F. Bonhoeffer[1]) führte ähnliche Versuche aus, auf die wir unten zurückkommen werden; jedenfalls sind sie nicht geeignet, die hier aufgeworfene Frage zu beantworten.

Versuche dieser Art schienen uns die Möglichkeit zu geben, die eigentlichen Vorgänge der Katalyse näher zu erforschen. Gedacht war dabei in erster Linie an Dinge, die mit „aktiven Stellen" zusammenhängen. Die Untersuchungen entsprachen jedoch nicht dieser Er-

[1]) K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **113**, 209. 1924.

wartung, sondern ergaben ein anderes, nicht minder interessantes Resultat.

Zunächst soll die Beschreibung der Apparatur folgen, die wir zu unseren Versuchen benutzten.

Beschreibung der Apparatur.

Das Reaktionsgefäss (1) (Fig. 1) aus Jenaer Geräteglas hatte die Form eines Zylinders von 20 cm Höhe und 4·5 cm lichter Weite. Nach unten konisch verjüngt, endete es im Gaszuleitungsrohr (2) mit einem Hahne (13). Vorversuche hatten gezeigt, dass die durch das Einströmen hervorgerufenen Turbulenzen oft lange Zeit andauerten. Durch eine Schottsche Glasfritte (3) (Porenweite 10 bis 15 μ), welche am Übergang des Zylinders in den Konus eingeschmolzen war, konnte dieser Übelstand wesentlich herabgesetzt werden.

Wenig oberhalb dieser Fritte war auf einem Tubus von wenigen Millimeter Höhe und 2·5 cm Durchmesser nach dem Verfahren von Schott u. Gen., Jena[1]), eine planparallele Glasplatte (4) aufgeschweisst. Durch diese hindurch erfolgte die Ablesung.

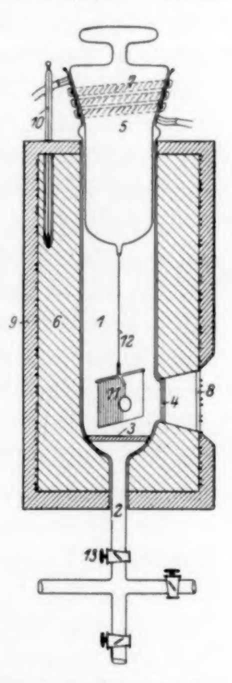


Fig. 1. Reaktionsgefäss.

Nach oben war der Zylinder durch einen Präzisionsschliff (5) abgeschlossen, der mit Fett gedichtet werden musste, da wegen der Druckmessungen völliges Dichthalten nötig war.

Aus Gründen hinreichender Reaktionsgeschwindigkeiten musste das Reaktionsgefäss auf höhere Temperaturen (bis zu 200° C) erhitzt werden können. Vorversuche hatten gezeigt, dass geringste Mengen Fettdampf die Wirksamkeit des Katalysators stark beeinflussen; deshalb musste ein Fett mit möglichst geringem Dampfdruck benutzt und der Schliff nach Möglichkeit auf Zimmertemperatur gehalten werden[2]). Schwierig war, das

[1]) Auch an dieser Stelle sei Herrn Dr. Praussnitz von der Firma Schott u. Gen., Jena, für sein verständnisvolles Entgegenkommen bei der Herstellung des Reaktionsgefässes herzlichst gedankt. [2]) Das Fett wurde nach den Angaben in Ostwald-Luther (Physiko-chemische Messungen, 4. Aufl., S. 223) aus geschmolzenem Kautschuk, Paraffin, Vaseline mit geringem Zusatz von Kolophonium, um

Problem zu lösen, den Schliff aus dem zur Heizung dienenden Aluminiumblock (6) herausragen zu lassen, ohne dass Konvektionsströme im Reaktionsgefäss auftraten, die Messungen unmöglich gemacht hätten; auch bestand die Gefahr, dass der Schliff springen könnte.

Alle diese Schwierigkeiten wurden durch folgenden Kunstgriff überwunden: Der Heizblock reichte bis auf etwa 2 cm an den eigentlichen Schliff heran. Das Schliffkücken hatte unter dem eingeschliffenen Teile eine zylindrische Verlängerung von etwa 6 cm, die den oberen Teil des Reaktionsgefässes fast vollständig ausfüllte und evakuiert war. Dadurch wurde erreicht, dass einmal ein Wärmeschutz nach Art eines Dewar-Gefässes die Abkühlung des Gases nach oben verhinderte, und dass weiter die Konvektion im Temperaturgefälle in den schmalen Spalt verlegt wurde, wo sie völlig unschädlich war. Der Schliffmantel war umgeben mit Zinnfolie, auf die ein flachgewalztes Bleirohr (7) als Kühler gewickelt war.

Das Verfahren hat sich gut bewährt und dürfte in zahlreichen anderen Fällen vorteilhaft Verwendung finden.

Da das Beobachtungsfenster und der Schliff, der an seiner oberen Öffnung eine grössere lichte Weite hatte als das Reaktionsgefäss, es nicht zuliessen, den zylindrisch ausgedrehten Heizblock über das Reaktionsgefäss zu stülpen, wurde dieser längs seiner Achse durchgeschnitten und durch Metalldornen wärmeleitend wieder verbunden. Die eine Hälfte des Heizblockes war mit einer konischen Öffnung für das Beobachtungsfenster versehen.

So wie am herausragenden Schliff musste auch am Beobachtungsfenster ein Temperaturgefälle vermieden werden. Es wurde deshalb eine planparallele Glasplatte (8) auf das äussere Ende der konischen Öffnung im Aluminiumblock gekittet und die Heizwicklung bifilar (vgl. unten) gleichmässig im Abstand von etwa 1·5 cm um den Block, ohne Rücksicht auf das Fenster, gelegt. Es zeigte sich, dass die Drähte auf dem Beobachtungsfenster die Ablesung nicht störten.

Aus ähnlichen Gründen wurden etwa 5 cm des Gaszuleitungsrohres vom Heizblock mit umschlossen.

Gegen Wärmeausstrahlung war der Heizblock durch Asbestpappe (9), Wasserglas und Speckstein isoliert. Die Anordnung gestattete, ohne Schwierigkeiten mit 0·8 Amp. bei 220 Volt Klemmenspannung 200° C zu erreichen und auf Tage zu erhalten.

die Konsistenz zu erhöhen, hergestellt. Es wurde dann so lange im Hochvakuum erhitzt, bis keine wesentlichen Gasmengen mehr zu entfernen waren.

Die Temperatur wurde mit einem in den Heizblock versenkten Thermometer (10) verfolgt.

Das katalytische System (11) wurde an einem Quarzfaden (12) von 10 bis 15 μ Stärke aufgehängt. Die Befestigung geschah mit Silberchlorid als Schmelzkitt. Die Vorteile des Silberchlorids sind sein geringer Dampfdruck und seine unmerkliche elastische Nachwirkung.

Für die Konstruktion des katalytisch wirksamen „Drehbleches" musste folgendes beachtet werden:

1. Das Gewicht des Systems musste wegen des Quarzfadens möglichst klein gehalten werden. Es wurden Glas, Glimmer, Meerschaum und Platinfolie erprobt. Das Meerschaumsystem zeigte infolge seiner grossen Porosität so lange andauernde Sorptionserscheinungen, dass wir es trotz anderer Vorteile nicht verwenden konnten. Auch die Anwendung von Glas mit aufgeklebter *Pt*-Schicht führte nicht zum Erfolg.

2. Um ein grosses Hebelmoment zu erzielen, musste der zur Verfügung stehende Raum weitgehend ausgenutzt werden. Vermehrung der Flügelzahl führte zu technischen Schwierigkeiten.

3. Im Falle der Verwendung von *Pt*-Folie mussten geeignete Stoffe zur Belegung der beiderseits abzudeckenden Flächenhälften gefunden werden. Dabei wurde festgestellt, dass beim Auftragen aller angewandten Deckschichten durch Kriechen der Substanzen auch die Flächenteile, die aktiv bleiben sollten, mehr oder weniger vergiftet wurden. Der Versuch, mit Wasserglas einen Überzug zu erreichen, führte nicht zum Ziel, da beim Trocknen mechanische Deformierung des Systems eintrat.

Von den verschiedenen Konstruktionen erwiesen sich schliesslich als den Anforderungen genügend die folgenden:

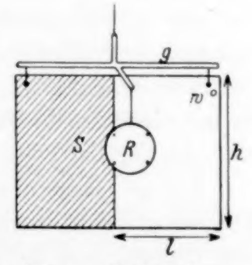


Fig. 2. Drehsystem.

a) Versuche an „glattem" *Pt* (Fig. 2): Eine Glimmerscheibe (*S*) von 0·01 cm Dicke und 3×3 cm Seitenlänge wurde an einem Glasstäbchen (*G*) mit zwei *Pt*-Drähten befestigt. Diese waren durch den Glimmer geführt und mechanisch festgezogen. An einem in der Mitte nach vorn am Glasstäbchen angesetzten *T*-Stück war ein *Pt*-Drahtsystem angeschmolzen, welches nach Art eines à jour gefassten Steines einen Spiegel (*R*) von 0·1 cm Dicke und 0·5 cm Radius trug. Die *Pt*-Fassung war ausserdem mit Wasserglas am Spiegel festgelegt. Über dem Schwerpunkt des Systems wurde an einem Glasstutzen ein *Pt*-Draht an-

geschmolzen, der zum Befestigen des Quarzfadens diente. Das ganze System wog 0·5 bis 1 g.

Die *Pt*-Belegung der Glimmerscheibe wurde durch Anwendung von „Glanzplatin" von C. W. Heraeus oder durch kathodische Zerstäubung[1]) erreicht.

Ein winziges Weicheisenstückchen (*W*), welches an der einen oberen Ecke des Drehbleches mit einem Tropfen Wasserglas angeklebt war, diente dazu, mittels eines aussen an das Reaktionsgefäss gelegten Elektromagneten beliebige Schwingungen zu erzeugen oder zu dämpfen. Um magnetische Störungen durch den Heizstrom zu vermeiden, hatten wir, wie oben erwähnt, die Heizung bifilar angelegt.

b) Versuche am „rauhen" *Pt*: Beim Versuch, die oben beschriebenen Systeme elektrolytisch zu platinieren, zeigte sich, dass im Moment des Stromschlusses die *Pt*-Haut vom Glimmer abblätterte. Wir führen diesen Befund, der im Gegensatz zu dem solcher Belegungen auf Glas steht, auf die anisotrope Natur des Glimmers zurück.

Um „rauhe" *Pt*-Flächen zu erhalten, verfuhren wir deshalb so: Eine *Pt*-Folie von 0·0025 cm Dicke und 2·5×3 cm Seitenlänge wurde mit dem oben beschriebenen Glasträgersystem direkt verschmolzen. Dann wurden die beiden Flächen je zur Hälfte übers Kreuz mit Bakelit überdeckt und bei 120° C gehärtet. Nun erfolgte die Platinierung bei geringer Stromdichte. Das sauber ausgewaschene System wurde im Reaktionsgefäss selbst unter Vakuum getrocknet.

Die Ablesung der Drehung des Systems erfolgte wie bei einem Spiegelgalvanometer mit Skala und Fernrohr.

Um Erschütterungen des Reaktionsgefässes zu vermeiden, wurde es auf einer in die Grundmauer eingelassenen Schieferplatte montiert und durch Glasfeder mit dem übrigen verbunden.

Unser Gasgemisch reagierte unter Volumkontraktion; deshalb konnte der Fortschritt der Reaktion manometrisch verfolgt werden. Die Genauigkeit der Ablesung betrug ± 0·05 mm *Hg*, die wir durch eine einfache Vorrichtung erzielten. Diese am Manometer verschiebbare Vorrichtung glich einem Kathetometer ohne Optik; es wurde durch eine sehr enge Lochblende über einen ausgespannten, sehr dünnen Faden visiert.

[1]) Die Zerstäubung geschah bei der Firma C. Zeiss, Jena, durch freundliches Entgegenkommen des Herrn Dr. Kessler. Auch an dieser Stelle sei ihm herzlich dafür gedankt.

Als Gasreaktionsgemisch wählten wir aus später zu erörternden Gründen Äthylen und Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis. Das Äthylen wurde aus Äthanol und Phosphorsäure als wasserentziehendem Mittel nach MOSER[1]) dargestellt und mit über konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknetem Elektrolytwasserstoff gemischt.

Das Vakuum wurde mit einer VOLMER-Pumpe hergestellt und ging bis zur Entladungsfreiheit.

Zur Volumeichung war ein ausgewogener Kolben durch einen Hahn verschliessbar an die Apparatur angesetzt. Die Eichung erfolgte nach dem Druckunterteilungsprinzip.

Theoretischer Teil.

Es handelt sich nunmehr um die Berechnung des bei einer katalytischen Reaktion zu erwartenden Effekts Δp. Wir gehen hierzu von der Form einer auf der Vorderseite katalysierenden ebenen Scheibe von der Oberfläche $1\,\mathrm{cm}^2$ aus, die als völlig glatt gedacht ist, um erst weiter unten die Betrachtungen auf „rauhe" Flächen auszudehnen.

1. Glatte Flächen: Die katalytisch verlaufende Gasreaktion gehe nach dem Schema:

$$aA + bB = dD \tag{1}$$

vor sich, wobei die Ausgangsstoffe nicht in stöchiometrischem Verhältnis vorhanden zu sein brauchen. Trifft ein Teilchen der Masse m und der Geschwindigkeit c auf die Fläche, ohne sie wieder zu verlassen, so liefert es einen Impulsbeitrag mc, gleich der Hälfte des Betrags, den es bei Hin- und Rückgang, d. h. bei Reflektion liefern würde. Im selben Sinne ist der hieraus resultierende Druck eines nicht reflektierten Gases gleich der Hälfte eines reflektierten, also gleich $\frac{1}{6} n m \overline{c^2}$, wobei n die Zahl der Molekeln im Kubikzentimeter ist. Dies gilt für jeden einzelnen Reaktionsteilnehmer. Die gesamte Druckgrösse Δp stellt die Differenz der Partialdruckgrössen P und p dar, wobei sich die P auf die inaktive, die p auf die aktive Fläche beziehen. Also:

$$\Delta p = p - P. \tag{2}$$

P setzt sich zusammen aus drei Komponenten, die sämtlich reflektiert werden:

$$P = \frac{1}{3} n_A m_A \overline{c_A^2} + \frac{1}{3} n_B m_B \overline{c_B^2} + \frac{1}{3} n_D m_D \overline{c_D^2}. \tag{3}$$

[1]) MOSER, Reindarstellung von Gasen, S. 137. 1920.

Ähnlich zerfällt p (der aktiven Fläche) in p_A, p_B und p_D, die wir einzeln berechnen wollen:

a) Vom Stoff A treffen $\frac{n_A \bar{c}_A}{4}$ Molekeln pro Sekunde auf; von diesen verschwinde durch Reaktion der Bruchteil α, also $\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$ Molekeln. Dieser trägt also zu p_A die Grösse $\frac{1}{6}\alpha n_A m_A \overline{c_A^2}$ bei; der Rest, also der Bruchteil $1-\alpha$, wird reflektiert und liefert den Beitrag $\frac{1}{3}(1-\alpha) n_A m_A \overline{c_A^2}$. Also wird:

$$p_A = \frac{1}{3} n_A m_A \overline{c_A^2} - \frac{1}{6}\alpha n_A m_A \overline{c_A^2}. \tag{4}$$

b) Vom Stoff B treffen $\frac{n_B \bar{c}_B}{4}$ Molekeln pro Sekunde auf; von diesen verschwinden durch Reaktion $\frac{b}{a}\cdot\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$ Molekeln, entsprechend der Gleichung (1). Würden alle $\frac{n_B \bar{c}_B}{4}$ Molekeln reagieren, so erzeugten sie einen Druck $\frac{1}{6} n_B m_B \overline{c_B^2}$; tatsächlich ist aber an reagierenden nur der Bruchteil $\frac{b}{a}\cdot\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{n_B \bar{c}_B} = \beta$ beteiligt. Nun aber gilt aus Gründen der Temperaturgleichheit

$$\bar{c}_A : \bar{c}_B = \sqrt{\overline{c_A^2}} : \sqrt{\overline{c_B^2}} = \sqrt{M_B} : \sqrt{M_A},$$

worin M die Molekulargewichte sind. Daraus folgt

$$\beta = \frac{b}{a}\cdot\alpha\cdot\frac{n_A}{n_B}\cdot\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}.$$

Von den reagierenden Molekeln der Sorte B wird also ein Druckbeitrag geliefert:

$$\beta\cdot\frac{1}{6} n_B m_B \overline{c_B^2} = \frac{1}{6}\alpha\cdot\frac{b}{a}\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}\cdot n_A m_B \overline{c_B^2}.$$

Die Zahl der nicht reagierenden B-Molekeln beträgt:

$$\frac{n_B \bar{c}_B}{4} - \frac{b}{a}\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}.$$

Ihr Bruchteil von der Zahl der überhaupt auftreffenden $\frac{n_B \bar{c}_B}{4}$ beträgt

$$1 - \frac{b}{a}\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{n_B \bar{c}_B} = 1 - \frac{b}{a}\alpha\frac{n_A}{n_B}\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}.$$

Diese erzeugen einen Druck:

$$\left(1-\alpha\frac{b}{a}\sqrt{\frac{M_B\,n_A}{M_A\,n_B}}\right)\frac{1}{3}\,n_B\,m_B\,\overline{c_B^2}.$$

Alles in allem liefern die B-Molekeln einen Beitrag:

$$p_B=\frac{1}{3}\,n_B\,m_B\,\overline{c_B^2}-\frac{1}{6}\,\alpha\frac{b}{a}\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}\,n_A\,m_B\,\overline{c_B^2}. \tag{5}$$

c) Vom Stoff D ist bereits die Konzentration n_D vorhanden; sie bedingt einen Druck $\frac{1}{3}\,n_D\,m_D\,\overline{c_D^2}$. Die während der herausgehobenen Zeiteinheit entstehenden D-Molekeln erhöhen n_D um eine fiktive Grösse n'_D, der eine Stosszahl $\frac{n'_D\,c_D}{4}$ und ein Druck $\frac{1}{6}\,n'_D\,m_D\,\overline{c_D^2}$ entspräche. Denn ebenso wie eine gewisse Dichte eine gewisse Stosszahl hervorruft, kann man umgekehrt einer bestimmten Stosszahl eine bestimmte Dichte zuordnen. Die Zahl der wirklich pro Zeiteinheit entstandenen D-Molekeln ist nun gleich $\frac{d}{a}\cdot\frac{\alpha\,n_A\,c_A}{4}$, so dass also nur der Bruchteil $\frac{d}{a}\cdot\alpha\frac{n_A\,\overline{c_A}}{n'_D\,c_D}$ zum Rückstossdruck beiträgt. Dieser wird also $\frac{d}{a}\cdot\frac{\alpha\,n_A\,\overline{c_A}}{n'_D\,c_D}\cdot\frac{1}{6}\,n'_D\,m_D\,\overline{c_D^2}$. Da nun wieder wie oben $\frac{\overline{c_A}}{c_D}=\sqrt{\frac{M_D}{M_A}}$ ist, folgt:

$$\frac{1}{6}\,\alpha\frac{d}{a}\sqrt{\frac{M_D}{M_A}}\cdot n_A\,m_D\,\overline{c_D^2};$$

also in Summa:

$$p_D=\frac{1}{3}\,n_D\,m_D\,\overline{c_D^2}+\frac{1}{6}\,\alpha\frac{d}{a}\sqrt{\frac{M_D}{M_A}}\,n_A\,m_D\,\overline{c_D^2}. \tag{6}$$

Setzen wir nun Gleichung (3), (4), (5) und (6) in (2) ein und beachten, dass wegen der Temperaturgleichheit

$$m_A\,\overline{c_A^2}=m_B\,\overline{c_B^2}=m_D\,\overline{c_D^2}=3\,k\,T$$

ist, so folgt:

$$\varDelta p=p-P=\left[\frac{1}{3}\,n_A-\frac{1}{6}\,\alpha\,n_A+\frac{1}{3}\,n_B-\frac{1}{6}\,\alpha\frac{b}{a}\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}\cdot n_A+\frac{1}{3}\,n_D\right.$$
$$\left.+\frac{1}{6}\,\alpha\frac{d}{a}\sqrt{\frac{M_D}{M_A}}\,n_A-\frac{1}{3}\,n_A-\frac{1}{3}\,n_B-\frac{1}{3}\,n_D\right]\cdot 3\,k\,T.$$

Also:

$$\varDelta p=\frac{\alpha\,k\,T\,n_A}{2}\left[\frac{d\sqrt{M_D}-b\sqrt{M_B}-a\sqrt{M_A}}{a\sqrt{M_A}}\right]. \tag{7}$$

Nun ist die Zahl der Stösse von A gleich $\frac{n_A \bar{c}_A}{4}$, die der wirksamen gleich $\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4}$. Andererseits lässt sich letztere experimentell ermitteln aus dem Umsatz des Stoffes A pro Zeit- und Flächeneinheit. Dieser beträgt $-\frac{1}{q} \cdot \frac{d\nu_A}{dt} \cdot N_L$ in Molekeln, wobei ν die Zahl der Mole, q die Fläche in Quadratzentimetern und N_L die LOSCHMIDTsche Zahl bedeutet. Also gilt:

$$\frac{\alpha n_A \bar{c}_A}{4} = -\frac{1}{q} \cdot \frac{d\nu_A}{dt} \cdot N_L. \tag{8}$$

Weiter ist allgemein:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}. \tag{9}$$

Setzt man Gleichung (8) und (9) in (7) ein, so folgt endlich:

$$\Delta p = -\sqrt{\frac{\pi}{2} RT} \cdot \left[\frac{d\sqrt{M_D} - b\sqrt{M_B} - a\sqrt{M_A}}{a}\right] \cdot \frac{1}{q} \cdot \frac{d\nu_A}{dt} \text{ [1]}. \tag{10}$$

Im Falle, dass die Reaktion mit Änderung der Molekelzahl verläuft, d. h., dass $a + b - d \lesseqgtr 0$ ist, lässt sich $\frac{d\nu_A}{dt}$ aus der Änderung des Gesamtdruckes p bestimmen. Es gelten die Beziehungen: für den Gesamtumsatz:

$$d\nu = d\nu_A + d\nu_B + d\nu_D$$

und für die Teilumsätze:

$$-\frac{d\nu_A}{a} = -\frac{d\nu_B}{b} = +\frac{d\nu_D}{d},$$

daraus folgt:

$$\frac{d\nu_A}{dt} = \frac{a}{a+b-d} \cdot \frac{d\nu}{dt}. \tag{11}$$

Unter der Annahme, dass das ganze Volumen auf gleicher Temperatur wäre, würde folgen:

$$\frac{d\nu_A}{dt} = \frac{a}{a+b-d} \cdot \frac{v}{RT} \cdot \frac{dp}{dt}. \tag{12}$$

Wegen der tatsächlich vorhandenen Temperaturungleichheit der Teilräume ist diese Gleichung noch zu erweitern, was später geschieht. Jedenfalls gibt Gleichung (10) mit (12) eine Beziehung zwischen den beiden messbaren Grössen Δp und $\frac{dp}{dt}$.

[1]) Diese Gleichung hätte auch auf kürzerem, aber weniger überzeugendem Wege gefunden werden können.

Aus Gleichung (10) geht hervor, dass nur solche Reaktionen ein endliches Δp geben können, für die der Klammerausdruck nicht verschwindet. Ist etwa $a = b = d = 1$, wie bei der Reaktion $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$, so kann er wegen der Beziehung: $M_A + M_B = M_D$ nicht verschwinden, da dann $\sqrt{M_A} + \sqrt{M_B} > \sqrt{M_D}$ sein muss. Dieses folgt so ($M_B < M_A$):

$$\sqrt{M_D} = \sqrt{M_A + M_B} = \sqrt{M_A}\sqrt{1 + \frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{M_A}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{M_B}{M_A} - \frac{1}{8}\left(\frac{M_B}{M_A}\right)^2 \cdots\right)$$

$$= \sqrt{M_A} + \left(\frac{1}{2}\left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{1/2} - \frac{1}{8}\left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{3/2} \cdots\right)\sqrt{M_B} < \sqrt{M_A} + \sqrt{M_B},$$

da der Klammerausdruck < 1 ist.

Für diesen Fall wird die Klammer in Gleichung (10) negativ, also (wegen $\frac{dv_A}{dt} < 0$) auch Δp; d. h. der Druck auf die katalysierende Fläche ist kleiner als der auf der Rückseite („Saugeffekt"). Sind dagegen allgemein die a, b und d beliebig, so lässt sich über die Richtung des Effekts nichts aussagen; er kann verschwinden, wie es (nahezu) bei der Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ der Fall ist, oder auch sein Vorzeichen umkehren. Bei der Auswahl der zu untersuchenden Reaktion ist dies also im Hinblick auf ein grosses Δp zu beachten.

Aus dem gleichen Grunde wird man auch für einen möglichst grossen Umsatz Sorge tragen. Dies kann durch Erhöhung der Temperatur, geeignete Behandlung des Pt-Bleches oder durch „rauhe" Oberfläche desselben erreicht werden. Der Temperaturerhöhung sind praktische Grenzen gezogen; eine systematische Erhöhung der spezifischen Aktivität gelang uns nur in bescheidenem Masse. Aussichtsreicher erschien die Verwendung „rauh" platinierten Platins; indessen erfordert es einige Überlegungen, ob auch an diesem die obigen Voraussetzungen zutreffen. Solche Betrachtungen sind aber auch schon deshalb wichtig, weil auch eine scheinbar glatte Fläche zerklüftet sein könnte.

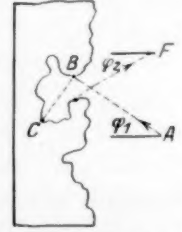


Fig. 3. „Rauhe" Oberfläche.

2. **Rauhe Flächen**: Wir betrachten in Fig. 3 eine schematische „rauhe" Fläche, die starke Zerklüftung aufweist. Von A falle eine Molekel auf B und bleibe vorerst dort haften; der übertragene Impuls beträgt $mc \cos \varphi_1$. In der Folge bewege es sich etwa nach C, wobei das Reflexionsgesetz nicht zu gelten braucht. Bei diesem letzten

Vorgang wird in Summa kein Impuls übertragen, da die beiden Teilimpulse in B und C gleich und entgegengesetzt gerichtet sind. Allgemein können wir schliessen, dass bei einem Übergang von einem Teil der Oberfläche zu einem anderen (innerer Übergang) niemals ein Gesamtimpuls übertragen wird. Erst wenn die Molekel die Fläche endgültig verlässt (F), erhalten wir einen Beitrag in der Grösse $m \cdot c \cos \varphi_2$. In Summa ist also $m \cdot c (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2)$ an Bewegungsgrösse auf die Platte in Richtung der Normalen übertragen worden. Das aber ist der gleiche Betrag, wie bei einer glatten Fläche unter den gleichen Ein- und Austrittsbedingungen; auch die Integration über die Richtungen liefert bei einem System von Molekeln nichts Neues.

Unsere hervorgehobene Molekel möge nun auf dem Wege BC Zusammenstösse mit artgleichen oder artfremden Molekeln erleiden. Dadurch wird zwar für die eine Molekel die obige Regel über die Impulsfreiheit eines inneren Übergangs durchbrochen; betrachtet man aber zugleich die Impulsänderungen aller stossenden Molekeln, so wird nach dem Impulssatz im Mittel wiederum kein endlicher Impuls betätigt.

Nunmehr lassen wir die Annahme fallen, dass eine Molekel beim Auftreffen vollständig hängen bleibt; wir nehmen an, dass es sich (wie es nach den bekannten Versuchen von M. Volmer höchstwahrscheinlich ist) in einer zweidimensionalen Oberfläche verschieben lässt. Ohne auf die komplizierten Verhältnisse einer einzelnen Molekel einzugehen, sieht man ohne weiteres ein, dass hierdurch kein wesentlich neuer Gesichtspunkt hinzukommt, sobald wir wieder eine Gesamtheit von Molekeln ins Auge fassen. Da nämlich die Impulse in der Oberfläche regellos verteilt sind, müssen sie sich in Summa herausheben.

Nun betrachten wir zwei Molekeln, die miteinander zu reagieren vermögen. Wir nehmen zunächst an, dass diese Reaktion in der Oberfläche, also etwa bei der zuletzt betrachteten Gleitung, stattfinden soll. Die Komponenten in der Gleitfläche fallen wieder aus Gründen der regellosen Verteilung heraus; die reagierenden Molekeln haben ihrerseits vor ihrer Vereinigung gerade einen inneren Übergang vollzogen; nach ihrer Vereinigung beginnt die entstehende Molekel mit neuer Masse und demgemäss veränderter Geschwindigkeit einen neuen Übergang. Alle diese Vorgänge bleiben ohne Einfluss, solange sie sich im Innern abspielen; allein von Bedeutung sind die Einfallsimpulse der reaktionsfähigen und der Austrittsimpuls der entstandenen Molekel. Also hat sich nichts gegenüber unseren Betrachtungen an der glatten Fläche geändert.

Sollte schliesslich der Fall eintreten, dass die Reaktion nicht in der Oberfläche, sondern in einer Vakuole (also im eingeschlossenen Gasraum) eintritt, so treten wieder die Betrachtungen über Zusammenstösse mit inerten Gasen in ihr Recht, da ja der Gesamtimpuls trotz aller Reaktionskräfte nicht geändert wird.

Wir erkennen aus dem Gesagten, dass für die Gültigkeit unserer Rechnungen nur die eine Annahme von Bedeutung ist, dass nämlich die entstehende Molekel Gelegenheit haben muss, die ihr nach dem Gleichverteilungssatz zukommende mittlere Geschwindigkeit, die es durch die Reaktion eingebüsst hat, wieder zu erhalten, bevor sie endgültig den Katalysator verlässt. In Anbetracht des ziemlich hohen Akkommodationskoeffizienten (KNUDSEN) ist bereits bei einem Zusammenstoss mit der Wand eine weitgehende Annäherung an dieses Gleichgewicht zu erwarten; da nun an zerklüfteten Oberflächen die Gelegenheit zu solchen Zusammenstössen stark erhöht ist, sollte zum mindesten bei „rauhen" Katalysatoren ein Bedenken gegen diese Annahme nicht bestehen.

Weiter ist aber zu beachten, was bisher gänzlich unterdrückt wurde, dass mit dem Zusammentritt zweier Ausgangsmolekeln das Auftreten einer Wärmetönung verknüpft ist, die sich im Druckeffekt bemerkbar machen könnte. Über diesen Vorgang weitere Aussagen zu machen, ist zur Zeit noch nicht möglich, da es sich hier um eine Art Radiometereffekt handelt, dessen Theorie noch nicht einwandfrei klargestellt ist. Entweder wird diese Wärmetönung als Strahlung auftreten, deren Strahlungsdruck sicher zu vernachlässigen ist, oder aber sie wird in Form innerer Energie von der entstehenden Molekel aufgenommen und bei Zusammenstössen mit der Wand oder mit anderen Molekeln abgegeben. Im ersteren Falle, d. h. beim Übertragen der inneren Energie auf die Wand, tritt im allgemeinen kein Impuls auf; wohl aber bei Zusammenstössen mit Gasmolekeln, bei denen die Tendenz zur Gleichverteilung auf die Freiheitsgrade eine Erhöhung der kinetischen Energie, und damit des Einzelimpulses jeder Molekel, hervorruft. Im Effekt tritt also eine Temperaturerhöhung der anliegenden Gasschicht auf, die eine Drucksteigerung durchaus bewirken kann. Jedenfalls ist aber das eine sicher, dass dieser zweite Effekt vom ersten völlig unabhängig sein muss, da er von der bisher gar nicht benutzten Reaktionswärme herrührt. Es sollte also durchaus gelingen, beide voneinander zu trennen.

Experimenteller Teil.

I. Versuchsanordnung.

Die gesamte Apparatur ist aus Fig. 4 ersichtlich. Der Gang der Versuche war folgender:

Das Gefäss *R* wurde durch den Hahn *H* bis zum Hahn *C* bis zur Entladungsfreiheit evakuiert. Dann wurde bei geschlossenem Hahn *H* eine gewisse Gasmenge aus *V* in den Raum v_a eingefüllt und bei *M* gemessen. Nach Öffnen von *H* wurde die Druckabnahme des reagierenden Gasgemisches als Funktion der Zeit manometrisch auf-

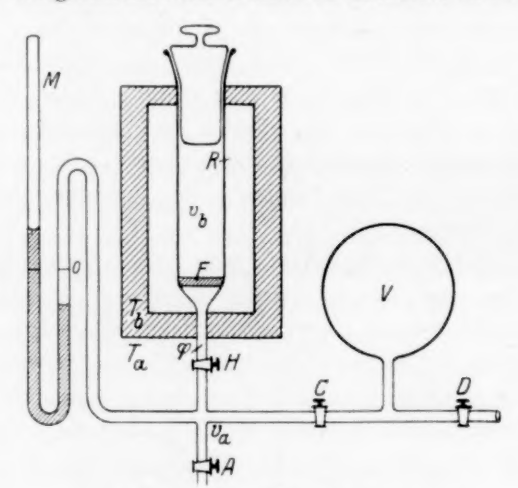


Fig. 4. Versuchsanordnung.

genommen. Gleichzeitig wurde der am Katalysatorsystem zu erwartende Reaktionsdruck ebenfalls als Funktion der Zeit mit dem Fernrohr verfolgt.

Die Nullage des Drehsystems konnte wegen des auftretenden Radiometereffekts nicht im Vakuum ermittelt werden; sie wurde deshalb in Luft, oder nachdem das Gasgemisch zu Ende reagiert hatte, festgestellt.

II. Berechnungen.

a) Berechnung von p'_a: Das freie Einströmen des Gasgemisches in das Reaktionsgefäss *R* wird behindert durch die eingeschmolzene Glasfritte, so dass die Einstellung des Druckgleichgewichts eine endliche Zeit dauert. Wird ein Druck-Zeit-Diagramm der Reaktion von der Zeit Null an aufgenommen, so wird der Anfang dieser Kurve

durch das Einströmen überdeckt. Da sich das Ende des Einströmens in der Kurve nicht durch einen Knick kenntlich macht, ist es notwendig, den eigentlichen Beginn des Versuchs rechnerisch zu ermitteln, d. h. also den Druck p'_a (Millimeter Hg), der sich im Druckgleichgewicht ohne Reaktion einstellen würde.

Hierbei ist zweierlei zu beachten:

1. Die durch Eichung bei Nullstellung des Barometers erhaltenen Volumwerte müssen eine Korrektion erfahren, da den jeweiligen Druck p eine Volumvergrösserung $\frac{qp}{20}$ (Millimeter Hg) entspricht, wobei q den Querschnitt des Barometerrohres in Quadratzentimetern bezeichnet.

2. Da die Apparatur nicht gleichmässig temperiert ist, muss die in Fig. 4 gekennzeichnete Grenze der Temperaturen T_b und T_a beachtet werden, die das Reaktionsgefäss R in einen Raum v_b und einen solchen φ scheidet. Die Fritte befindet sich hierbei gänzlich im Bereich T_b.

Damit kommen wir zu folgender Rechnung:

In v_a (Kubikzentimeter) befinde sich anfänglich eine Gasmenge ν (Mole) vom Druck p_{a_1} (Millimeter Hg), so dass gilt

$$\frac{p_{a_1}}{T_a}\left(v_a + \frac{q\,p_{a_1}}{20}\right) = \nu R. \tag{1}$$

Nach Öffnen von H würde, wenn keine Reaktion eintrete, gelten:

$$p'_a \cdot \left(\frac{v_a + \varphi + \frac{q\,p'_a}{20}}{T_a} + \frac{v_b - \varphi}{T_b}\right) = \nu R. \tag{2}$$

Gleichsetzung liefert:

$$p'_a = p_{a_1}\,\frac{1}{\dfrac{v_a + \varphi + \frac{q\,p'_a}{20}}{v_a + \frac{q\,p_{a_1}}{20}} + \dfrac{v_b - \varphi}{v_a + \frac{q\,p_{a_1}}{20}}\cdot\dfrac{T_a}{T_b}}. \tag{3}$$

Oder in erster Näherung:

$$p'_a \cong p_{a_1}\,\frac{1}{\dfrac{v_a + \varphi}{v_a} + \dfrac{v_b - \varphi}{v_a}\cdot\dfrac{T_a}{T_b}}.$$

Durch Einsetzen dieser ersten Näherung in die Korrektionsglieder von Gleichung (3) erhält man hinreichend genau p'_a.

Beispiel. Gegeben:

$$v_a = 136{\cdot}2\ \mathrm{cm}^3,$$
$$p_{a_1} = 455{\cdot}8\ \mathrm{mm}\ Hg,$$
$$\varphi = 8{\cdot}0\ \mathrm{cm}^3,$$
$$v_b = 294{\cdot}0\ \mathrm{cm}^3,$$
$$\frac{q}{20} = 0{\cdot}0347\ \mathrm{cm}^2,$$
$$T_a = 291^\circ\ \mathrm{abs.},$$
$$T_b = 328{\cdot}2^\circ\ \mathrm{abs.}$$

Es ergibt sich:

$$p'_a\ \text{1. Näh.} = 156{\cdot}0\ \mathrm{mm}\ Hg$$
$$p'_a = 172{\cdot}0\ \mathrm{mm}\ Hg.$$

Damit ist die obere Grenze gewonnen, von der ab eine Verfolgung des Reaktionsverlaufs erst möglich ist. In Anbetracht dessen, dass bereits vor Erreichung dieses Druckes die Reaktion begonnen hat, ist auch p'_a noch etwas zu hoch. Man macht jedoch sicher keinen wesentlichen Fehler, wenn man als Anfang des regulären Reaktionsverlaufs die doppelte Zeit ansetzt, die bis zur Erreichung von p'_a verflossen ist.

In ähnlicher Weise lässt sich das Ende der Reaktion bestimmen.

b) Temperaturkorrektion der gemessenen Drucke p_g. Bei grossen Reaktionsgeschwindigkeiten (kurze Versuchsdauer) genügte uns die Konstanz der Zimmer- und Ofentemperatur mit einem Fehler von $\pm 0{\cdot}5^\circ$ C. Bei geringen Reaktionsgeschwindigkeiten (lange Versuchsdauer) wurde jeder Druckablesung die jeweils herrschende Zimmer- und Ofentemperatur zugeordnet und die erhaltenen Werte auf die Anfangstemperaturbedingungen umgerechnet.

Die Umrechnung geschah nach folgender Gleichung, die sich ähnlich wie oben ergibt:

$$p_{\mathrm{korr}} = p_g \frac{T'_a}{T_a} \frac{v_a + \varphi + \frac{q\,p_g}{20} + \frac{T_a}{T_b}(v_b - \varphi)}{v_a + \varphi + \frac{q\,p_{\mathrm{korr}}}{20} + \frac{T'_a}{T'_b}(v_b - \varphi)}. \tag{4}$$

Hierin bedeuten:

p_g = abgelesener Druck in Millimeter Hg,
p_{korr} = korrigierter Druck in Millimeter Hg,
T_a und T_b = Temperaturen zu Beginn des Versuchs,
T'_a und T'_b = jeweilige Temperaturen.

Um die konstanten Volumina in einem Faktor zusammenzufassen, wird Gleichung (4) umgeformt zu:

$$p_{\text{korr}} = p_g \left(1 - \frac{A\,T_b'^2\,d\,T_a + T_a'^2\,d\,T_b}{A\,T_a'\,T_b'^2 + T_a'^2\,T_b'}\right). \tag{5}$$

A bedeutet die Grösse $\frac{v_a + \varphi}{v_b - \varphi} + \frac{q\,p}{20\,(v_b - \varphi)}$, wobei für p in hinreichender Näherung p_g eingesetzt wurde. $d\,T_a$ bzw. $d\,T_b$ sind die kleinen Differenzen $T_a' - T_a$, bzw. $T_b' - T_b$.

Beispiel: $A = 0{\cdot}505 + 0{\cdot}0001213\,p_g$.

Zeit	p_g	A	$d\,T_a$	$d\,T_b$	p_{korr}
32″	154·2	0·520	0	0	154·2
1′ 10″	151·2	0·520	0	0	151·2
14′	150·2	0·520	— 0·8	0	150·2
57′	148·6	0·520	— 0·9	— 0·3	148·33
8 h 30′	145·6	0·519	+ 0·25	+ 1·95	145·88
15 h 57′	143·4	0·519	— 2·0	+ 7·0	144·13
22 h 25′	143·8	0·519	— 4·7	— 2·0	142·43
26 h 0′	141·8	0·519	— 4·85	+ 6·5	141·93
40 h 4′	140·0	0·519	— 1·6	+ 7·0	140·80

c) Berechnung von $\frac{d\nu}{dt}$ aus $\frac{dp}{dt}$: Aus den graphisch ermittelten Tangenten $\frac{dp}{dt}$ wurde der zeitliche Umsatz $\frac{d\nu}{dt}$ in Mol/sec nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{1}{R}\left(\frac{v_a + \varphi - \frac{q\,\bar{p}}{20}}{T_a} + \frac{v_b - \varphi}{T_b}\right)\frac{d\,p}{dt}. \tag{6}$$

R bedeutet die Gaskonstante (62040 cm³ mm Hg). Im Korrektionsglied $\frac{q\,\bar{p}}{20}$ wurde für $\bar{p}$ ein mittlerer Wert eingesetzt.

d) Ermittlung der Ruhelage am schwingenden System: Beim Einströmenlassen des Gasgemisches in das Reaktionsgefäss gerät trotz der Fritte das Drehsystem in Schwingungen. Durch zeitweiliges Einschalten des Elektromagneten werden die Schwingungen so weit gedämpft, dass die Ausschläge innerhalb der Skala zu liegen kommen. Es werden nun die Schwingungsweiten als Funktion der Zeit aufgetragen und aus der graphisch bestimmten Mittellinie die jeweilige Ruhelage ermittelt.

Beispiel (Fig. 5): Schwingungsdauer (τ) einer Doppelschwingung $\tau = 26{\cdot}5$ sec. Erste Ablesung zur Zeit (t) = 1 Minute 39 Sekunden.

e) Berechnung der Empfindlichkeit des Drehsystems: Als Empfindlichkeit des Drehsystems bezeichnen wir die Druckdifferenz Δp zwischen Vorder- und Rückseite desselben, die einem Ausschlag $s = 1$ cm auf der Ableseskala des Spiegels entspricht. Die Grösse des hierbei auftretenden Drehwinkels φ ist gegeben durch den Abstand L der Skala vom Spiegel und die Skalenlänge s.

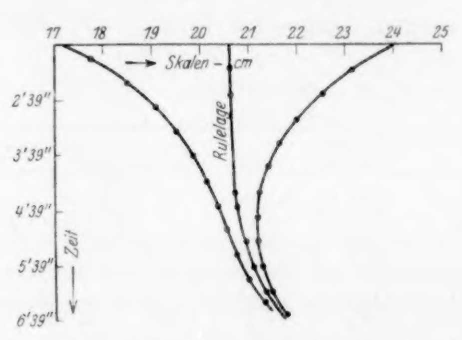


Fig. 5. Ermittlung der Ruhelage.

Es gilt für kleine Werte von φ: $\varphi = \frac{s}{2L}$; das Drehmoment $\mathfrak{D}$ bestimmt sich aus der Direktionskraft D des Fadens nach $\mathfrak{D} = D\varphi$. Andererseits wird $\mathfrak{D}$ durch den Druck Δp erzeugt; bei dem Drehsystem (Fig. 2) gilt:

$$\mathfrak{D} = 2\int_0^l\int_0^h x\,\Delta p\,dx\,dy = l^2 h\,\Delta p\,.$$

Also:

$$\Delta p = \frac{Ds}{2hl^2L}.$$

Mit

$$\frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{D}{T}}$$

folgt:

$$\Delta p = \frac{2\pi^2 s T}{\tau^2 L h l^2}.$$

Die Summe der Trägheitsmomente des eigentlichen Bleches (vgl. Fig. 2), des Spiegels und des Glasstäbchens ergibt das Trägheitsmoment (T) des ganzen Systems. Die einzelnen Grössen wurden folgendermassen berechnet:

a) Trägheitsmoment des Bleches (T_{Bl}): Es bezeichnen:

h = die Höhe in Zentimetern.

d = die Dicke in Zentimetern,
l = die halbe Länge in Zentimetern,
σ = spez. Gewicht in g/cm³.

Dann ist:

$$T_{Bl} = 2\sigma \cdot h \cdot d \int_0^l x^2\,dx = \frac{2}{3}\sigma h d l^3 .$$

b) Trägheitsmoment des Spiegels (T_S): Es bezeichnen:

R = Radius in Zentimetern,
σ' = spez. Gewicht in g/cm³,
d' = Dicke in Zentimetern.

Dann ist:

$$T_S = \sigma' d' \int_0^R r^3\,dr \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi\,d\varphi = \frac{\pi}{4}\sigma' d' R^4 .$$

c) Trägheitsmoment des Glasstäbchens (T_{Gl}): Es bezeichnen:

q = Querschnitt in Quadratzentimetern,
σ'' = spez. Gewicht in g/cm³,
l'' = halbe Länge in Zentimetern.

Dann ist:

$$T_{Gl} = 2\int_0^l q\sigma'' x^2\,dx = \frac{2}{3} q\sigma'' l''^3 .$$

Es folgt für System A:

$T = 0{\cdot}229$ und $\Delta p = 0{\cdot}635 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm² ($\tau = 26{\cdot}5$ sec),

für System B:

$T = 0{\cdot}212$ und $\Delta p = 0{\cdot}995 \cdot 10^{-5}$ Dyn/cm² ($\tau = 17{\cdot}0$ sec).

III. Versuchsergebnisse.

Im folgenden wird der wichtigste Teil unserer Versuchsergebnisse mitgeteilt:

Zu jedem Versuch gehört grundsätzlich eine p—t-Kurve und eine Δp_{gef}—t-Kurve, von denen die letztere in einzelnen Fällen (Versuch Nr. 14, 15 und 11) nicht gezeichnet wurde, da sich in diesen Fällen Δp_{gef} als innerhalb der Versuchsfehler gleich Null erwies. Die p—t-Kurven dienen zur Berechnung von $\frac{dp}{dt}$-Werten, was jeweils für einige in den Figuren mit Pfeilen versehene Stellen berechnet wurde. Diese Werte sowohl wie die damit aus Gleichung (10) des „theoretischen

Teils" erhaltenen Grössen Δp_{ber} werden in zugehörigen Tabellen den Δp_{gef} gegenübergestellt.

Weiterhin wird für einen Fall eine $\frac{dp}{dt}$—t-Kurve mit der zugehörigen Δp_{gef}—t-Kurve in einer Figur (Fig. 10) zusammengestellt.

Die Fehlergrenze für unsere Δp_{gef}-Messungen beträgt ungünstigstenfalles $\pm 0{\cdot}3$ (Skalenzentimeter).

Die Diskussion der Versuchsergebnisse folgt später.

a) Versuche an glattem Pt: Es gelangte das Drehsystem B (S. 265) zur Anwendung.

Versuch Nr. 14 (Fig. 6). Versuchstemperatur $152{\cdot}5 \pm 1°$ C.

Tabelle 2.

t (Stunden)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^5 \frac{\text{mm } Hg}{\text{sec}}$	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^9 \frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$	$\Delta p_{gef} \pm 0{\cdot}3$ Skalen-cm	Δp_{ber} Skalen-cm
2	6·44	1·23	0	— 3·94
19	5·21	0·99	0	— 3·20

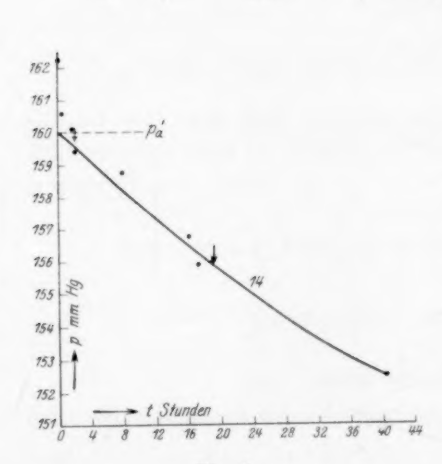


Fig. 6.
Reaktionsisotherme bei $152{\cdot}5 \pm 1°$ C.

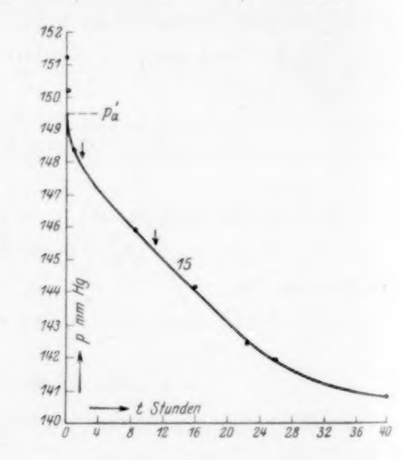


Fig. 7.
Reaktionsisotherme bei $192 \pm 1°$ C.

Versuch Nr. 15 (Fig. 7). Versuchstemperatur $192 \pm 1°$ C.

Tabelle 2.

t (Stunden)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^5 \frac{\text{mm } Hg}{\text{sec}}$	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^9 \frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$	$\Delta p_{gef} \pm 0{\cdot}3$ Skalen-cm	Δp_{ber} Skalen-cm
2	9·78	1·77	0	— 5·99
11	7·53	1·36	0	— 4·58

b) **Versuche an „rauhem"** *Pt*: Es gelangte das Drehsystem *A* (S. 265) zur Anwendung.

Die in Fig. 8 und 9 zueinander gehörigen Kurven sind durch gleiche Zahlen (7, 8, 9) im Kurvenzug kenntlich gemacht.

Die Versuchstemperatur der Versuche Nr. 7, 8 und 9 betrug $56 \pm 1°$ C.

Versuch Nr. 7 (Fig. 8 und 9).

Tabelle 3.

t (Minuten)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^2 \frac{\text{mm } Hg}{\text{sec}}$	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^6 \frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0.3$ Skalen-cm	Δp_{ber} Skalen-cm
3	5·34	1·19	+ 6·9	— 6400
6	2·33	0·52	+ 2·8	— 2788
18	0·31	0·07	+ 0·4	— 369

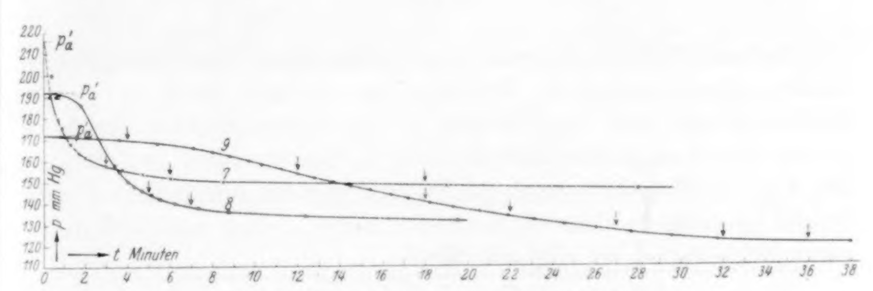


Fig. 8. Reaktionsisotherme bei $56 \pm 1°$ C.

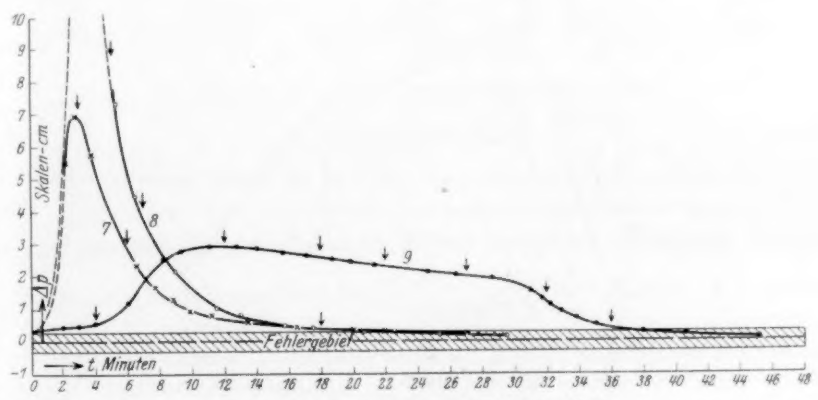


Fig. 9. Δp—t-Diagramm bei $56 \pm 1°$ C.

Versuch Nr. 8 (Fig. 8 und 9).

Tabelle 4.

t (Minuten)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^2 \frac{\text{mm } Hg}{\text{sec}}$	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^6 \frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0{\cdot}3$ Skalen-cm	Δp_{ber} Skalen-cm
5	7·44	1·66	+ 8	— 8900
7	2·94	0·66	+ 3·8	— 3520

Versuch Nr. 9 (Fig. 8 und 9).

Tabelle 5.

t (Minuten)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^2 \frac{\text{mm } Hg}{\text{sec}}$	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^7 \frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$	$\Delta p_{\text{gef}} \pm 0{\cdot}3$ Skalen-cm	Δp_{ber} Skalen-cm
4	1·54	3·44	+ 0·55	— 1838
12	3·98	8·88	+ 2·9	— 4740
18	3·34	7·46	+ 2·55	— 3986
22	2·58	5·76	+ 2·3	— 3078
27	2·95	4·53	+ 2·0	— 2416
32	1·25	2·79	+ 1·2	— 1490
36	0·33	0·75	+ 0·4	— 399

Versuch Nr. 9 brachte eine unseren Messungen besonders günstige Reaktionsgeschwindigkeit. Während bei Versuch Nr. 7 und 8 die Beobachtungen von Δp_{gef} gerade in den ersten Minuten durch zu grosse Reaktionsgeschwindigkeit sehr erschwert waren und deshalb das Δp_{gef}—t-Diagramm in diesen Teilen graphisch interpoliert werden musste (gestrichelte Teile der Kurven 7 und 8), gelang uns die Messung recht befriedigend bei Versuch Nr. 9.

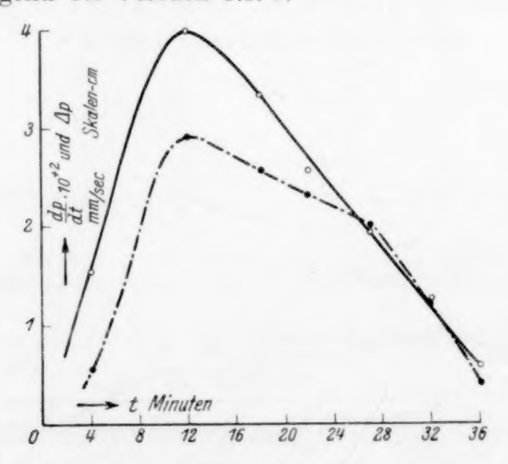


Fig. 10.

Vergleich von Δp—t-Diagramm (Strichpunkt) mit $\frac{dp}{dt}$—t-Diagramm (ausgezogen).

Aus diesem Grunde sind für diesen in Fig. 10 die Grössen $\frac{dp}{dt}$ und Δp als Funktionen von t gemeinsam aufgetragen, um ein Mass für ihr gleichartiges Verhalten zu gewinnen. Hierzu mussten die Massstäbe entsprechend gewählt werden.

Ausser diesen sämtlich bei 56° C ausgeführten Versuchen sei noch ein anderer für das Spätere wichtiger Versuch bei höherer Temperatur angeführt.

Versuch Nr. 10 (Fig. 11). Versuchstemperatur 74 ± 1° C[1]).

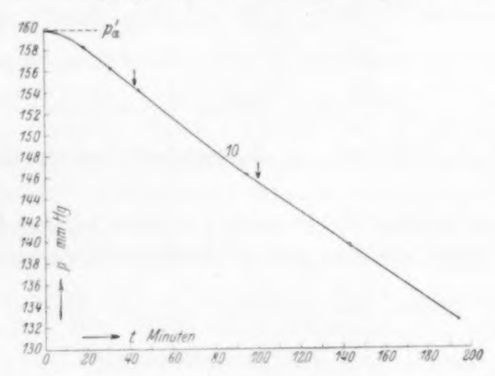


Fig. 11. Reaktionsisotherme bei 74 ± 1° C.

Tabelle 6.

t (Minuten)	$\frac{dp}{dt} \cdot 10^3 \frac{\text{mm } Hg}{\text{sec}}$	$\frac{d\nu}{dt} \cdot 10^8 \frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$	$\Delta p_{gef} \pm 0{\cdot}3$ Skalen-cm	Δp_{ber} Skalen-cm
42	2·66	5·74	0	— 390·5
95	1·86	4·01	0	— 273·5

Diskussion der Versuchsergebnisse.

I. Radiometereffekt.

Die Theorie forderte für Δp in unserem Falle „Saugeffekte", d. h. also Werte mit negativen Vorzeichen. In keinem unserer Versuche konnten wir einen solchen Effekt feststellen. Hingegen fanden wir bei den Versuchen, bei denen $\frac{d\nu}{dt} > \sim 6 \cdot 10^{-8}$ Mol/sec war, stets

[1]) Die im Vergleich zu den Versuchen Nr. 7, 8 und 9 trotz höherer Temperatur geringere Reaktionsgeschwindigkeit ist nur auf die wachsende Vergiftung des Katalysators zurückzuführen.

für Δp Werte mit positivem Vorzeichen. Dieser Befund führte uns dazu, diese Erscheinung dem Wärmeumsatz unserer Reaktion als eine Art „Radiometereffekt“ zuzuschreiben.

Wenn diese Auffassung zu Recht bestehen sollte, so müsste es uns möglich sein, einen analogen Effekt zu erzielen, wenn wir unserem Drehsystem bei inerter Gasfüllung von aussen die gleiche Energie zuführten, welche als Reaktionswärme im reagierenden Gasgemisch frei wird. Gemäss der Gleichung:

$$\{C_2H_4\} + \{H_2\} = \{C_2H_6\} + 46000 \text{ cal}$$

werden bei molarem Umsatz 46000 cal frei. Einem $\Delta p = 1$ Skalenzentimeter (vgl. Fig. 9) ist ein $\frac{dp}{dt} = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$ (mm Hg/sec) zugehörig, oder in Mol/sec: $\frac{dv}{dt} = 5{\cdot}07 \cdot 10^{-7}$. Dieser Umsatz aber entspricht einer Wärmetönung von 0·023 cal, im elektrischen Äquivalent ausgedrückt von 0·09 Watt.

Bringen wir in einer Entfernung $r = 16$ cm eine elektrische Glühlampe von 154 Watt vor dem Beobachtungsfenster unseres Reaktionsgefässes an, so treffen pro Sekunde auf die Fläche $\frac{q}{2} = 3{\cdot}75 \text{ cm}^2$ $\frac{154 \cdot \frac{q}{2}}{4\pi r^2} = 0{\cdot}18$ Watt auf; d. h. wir müssten einen Ausschlag von $\Delta p \sim +2$ Skalenzentimeter erhalten. Wir fanden $\Delta p_{\text{gef}} = +4$ cm.

Dieser Versuch erhebt keinen Anspruch darauf, quantitativ gewertet zu werden, zeigt aber grössenordnungsgemäss so weit Übereinstimmung mit dem geforderten Wert, dass wir ihn für einen qualitativen Beweis der Auffassung halten möchten, dass wir es hier in der Tat mit einer Art „Radiometereffekt“ zu tun haben.

Dieser Befund steht in völligem Einklang mit demjenigen Bonhoeffers[1]), der aktiven Wasserstoff in ganz ähnlicher Weise zu molekularem reagieren liess und dabei lediglich grosse Radiometereffekte feststellte, dagegen von dem zu erwartenden Saugeffekt nichts bemerkte. Nun liegen bei Bonhoeffer die Verhältnisse in unserem Sinne wesentlich ungünstiger, da er in einem Druckgebiet (0·1 bis 1 mm Hg) arbeitete, wo der Radiometereffekt sein Optimum besitzt, während bei den von uns benutzten Drucken (100 bis 200 mm Hg) ungleich kleinere Effekte dieser Art zu erwarten sind. Dazu kommen

[1]) K. F. Bonhoeffer, loc. cit.

die wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit, die grössere Wärmetönung und der kleinere Wurzelfaktor [in Gleichung (10) der Theorie], die in Bonhoeffers Fall die Beobachtung des hier interessierenden Impulseffekts verhindern, während das Nullwerden in unserem Falle vorerst keine Erklärung findet.

II. Erklärungsmöglichkeiten für das Nichtauftreten eines „Saugeffekts".

Unter Einführung der eben beschriebenen Auffassung des „Druckeffekts" stehen wir vor der Tatsache, dass bei allen unseren Versuchen für Δp der Wert Null gefunden wurde.

Dieses Ergebnis steht in völligem Widerspruch zur Theorie. Als Erklärungsmöglichkeiten sind folgende in Betracht zu ziehen:

a) Die neugebildete Molekel verlässt endgültig den Katalysator mit dem ihr durch den Zusammenstoss aufgezwungenen Impuls, also mit einer „falschen" Temperatur. Damit wäre der gefundene Effekt $\Delta p = 0$ restlos erklärt. Bei „glatten" *Pt*-Flächen wäre ein solcher Vorgang wohl denkbar; indessen spricht die Unabhängigkeit des Befundes von der Form und „Rauhigkeit" des Katalysators gegen eine solche Erklärung. Wie schon oben ausgeführt, ist am „rauhen" *Pt* die Möglichkeit zum Temperaturausgleich in Anbetracht des Akkommodationskoeffizienten der herauskommenden Molekeln so überwiegend, dass diese Annahme als äusserst unwahrscheinlich betrachtet werden muss.

b) Trotzdem der obige qualitative Befund einer „Radiometerwirkung" nur „Druckeffekte" erwarten lässt, deren Grössenordnung weit kleiner ist als die zu erwartenden „Saugeffekte", wäre die Frage zu prüfen, ob nicht dennoch eine zufällige Kompensation beider Effekte vorliegt.

Das lässt sich entscheiden dadurch, dass man Versuche unter wesentlich verschiedenen Bedingungen vergleicht. Es lässt sich leicht einsehen, dass sich eine solche zufällige Kompensation nur bei ganz bestimmten Verhältnissen ergeben könnte. Variiert man also die Versuchstemperatur, so müsste, wie im folgenden gezeigt werden soll, irgendwann einmal diese Kompensation ungültig werden.

Gleichung (10) des „theoretischen Teils" stützt sich auf die Annahme der Temperaturgleichheit von Katalysator und Gasraum. Es wäre denkbar, dass infolge der auftretenden Reaktionswärme diese Annahme nicht mehr zuträfe; dann müsste man den im Gasraum

befindlichen Molekeln die Ofentemperatur T_1 und den die Pt-Fläche nach Reaktion verlassenden Molekeln die höhere Temperatur T_3 zuordnen. Gleichung (10) geht dann über in die Form

$$\varDelta p = \sqrt{\frac{\pi}{2} R} \cdot \frac{1}{q} \cdot \frac{dv}{dt} \left[\sqrt{T_3 M_3} - \left\{ \sqrt{T_1} \left(\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2} \right) \right\} \right].$$

$\varDelta p$ könnte gleich Null werden, wenn der Klammerausdruck

$$\left[\sqrt{T_3 M_3} - \left\{ \sqrt{T_1} \left(\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2} \right) \right\} \right]$$

gleich Null würde, und dieses kann nur der Fall sein, wenn T_3 und T_1 zufällig der Beziehung genügen:

$$\sqrt{T_1} : \sqrt{T_3} = \sqrt{M_3} : \left(\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2} \right).$$

In anderer Form geschrieben lautet diese Beziehung:

$$T_3 = \left(\frac{\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}}{\sqrt{M_3}} \right)^2 \cdot T_1 \quad \text{oder} \quad T_3 - T_1 = k \cdot T_1,$$

wo

$$k = \left[\left(\frac{\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}}{\sqrt{M_3}} \right)^2 - 1 \right] = 0{\cdot}5$$

bedeutet.

Variieren wir jetzt die Temperatur T_1 (T_1^+), so würde sich eine T_3 analoge Temperatur (T_3^+) einstellen. Unter der Annahme, dass $T_3^+ - T_1^+ = T_3 - T_1$ müsste dann die Beziehung gelten

$$T_3^+ - T_1^+ = k\,T_1 \quad \text{und} \quad T_3^+ = k \cdot T_1 + T_1^+.$$

Der Klammerausdruck würde nun die Form annehmen:

$$\left[\sqrt{T_1^+ + k T_1}\,\sqrt{M_3} - \left\{ \sqrt{T_1^+} \left(\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2} \right) \right\} \right]$$

oder $\sqrt{T_1^+}$ herausgezogen:

$$\sqrt{T_1^+} \left[\sqrt{1 + k \frac{T_1}{T_1^+}}\,\sqrt{M_3} - \left(\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2} \right) \right].$$

Dieser Ausdruck müsste von Null verschieden sein. Es fragt sich nur, ob der unter Wiedereinführung des Klammerausdrucks in Gleichung (10) erhaltene $\varDelta p$-Wert bei gegebener Empfindlichkeit noch messbar sein würde.

Dieses wollen wir für Versuch Nr. 10 berechnen, der bei einer etwa 20° höheren Temperatur als Versuch Nr. 7, 8 und 9 durchgeführt wurde. Die Temperatur betrug $T_1^+ = 347{\cdot}2 \pm 1°$ abs. Unter Einführung der Zahlenwerte ergibt sich für den zuletzt gewonnenen Ausdruck

$-\sqrt{T_1} \cdot 0{\cdot}064$, d. h. wir müssten unter diesen Voraussetzungen noch 6·4% von den auf S. 269 angegebenen Werten finden; also

1. statt $\Delta p = -390{\cdot}5$: $\Delta p = -25{\cdot}0$ Skalenzentimeter,
2. „ $\Delta p = -273{\cdot}5$: $\Delta p = -17{\cdot}5$ „ .

Wir sehen, dass diese Effekte keinesfalls der Messung entgehen könnten.

c) Auf eine dritte Möglichkeit, das Ausbleiben eines „Saugeffekts“ zu erklären, wies uns J. Eggert hin. Nach M. Volmers Anschauungen bewegen sich die Gasmolekeln in der Adsorptionssphäre mit Molekulargeschwindigkeiten längs des Adsorbens. Es wäre zu erwägen, ob es nicht bedeutungslos sei, dass die Molekeln nur auf den aktiven Hälften des Drehbleches reagieren; denn der Rückgang der durch Reaktion gebildeten Äthanmolekeln könnte ebensogut von den vergifteten Flächenhälften aus erfolgen und somit die Unsymmetrie der Impulsübertragung aufgehoben werden.

Dieser Einwand lässt sich aber dadurch widerlegen, dass die Versuche M. Cantors (vgl. S. 248) endliche und mit der Theorie im wesentlichen übereinstimmende Δp-Werte hervorbrachten. Zum mindesten würde er das gänzliche Verschwinden des erwarteten Effekts nicht erklären können.

III. Kettenreaktion.

Wir folgern aus unseren Versuchsergebnissen, dass die bruttomässige Reaktion $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ in ihrem überwiegenden Teil gar nicht an der Pt-Oberfläche, sondern im Gasraum ausserhalb des Katalysators vor sich geht, und zwar in dem Sinne, dass die katalysierende Wirkung des Pt zwar eine Teilreaktion hervorruft, die jedoch für den Gesamtumsatz unbedeutend ist, dagegen den Hauptumsatz durch Kettenreaktionen im Gasraum auslöst. Dann nämlich liegt für die Impulsvorgänge im Gasraum der oben besprochene Fall vor, dass das entstehende Produkt unter „falscher“ Temperatur die Reaktionssphäre verlässt, ohne Gelegenheit zum Temperaturausgleich zu haben. Der Initialvorgang freilich würde nach dieser Auffassung durchaus eine Druckdifferenz Δp hervorrufen können; dieser entzieht sich der Messung nicht wegen seiner Kleinheit, sondern wegen seiner Seltenheit.

Zur Erklärung des Befundes ist es also notwendig, das Vorhandensein langer Ketten von mindestens einigen 1000 Gliedern zu fordern. Diese Annahme steht in bestem Einklang mit den neuesten, nach Abschluss dieser Arbeit veröffentlichten Versuche von S. Taylor und

G. Hill[1]), die gezeigt haben, dass die Reaktion im homogenen System in Gegenwart angeregter *Hg*-Atome tatsächlich unter Kettenbildung verläuft.

Wie man sich die Zerlegung der Bruttoreaktion vorzustellen hat, ist damit natürlich noch nicht gesagt, es lassen sich aber folgende Arbeitshypothesen aufstellen, wobei wir ausschliessen wollen, dass, was ja auch möglich wäre, die Initialreaktion mit einem nur als Verunreinigung vorhandenen Stoff, wie etwa Sauerstoff, erfolgt:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_5 + H \quad \text{heterogene Reaktion}$$

$$\left.\begin{aligned} C_2H_4 + H_2 + H &= C_2H_6 + H \\ C_2H_5 + H_2 &= C_2H_6 + H \\ H + H &= H_2 \end{aligned}\right\} \text{homogene Reaktion}$$

Berechnet unter Zugrundelegung der Maximalreaktionsgeschwindigkeit unserer Versuche (Versuch Nr. 8) $\frac{dv}{dt} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ Mol/sec, müsste, um das Ausbleiben eines messbaren Effekts Δp zu erklären, die Länge der oben angegebenen Kette mehr als etwa 1000 Glieder betragen.

Diese Arbeitshypothese steht in grundsätzlicher Übereinstimmung mit der von Taylor und Hill für die homogene Reaktion aufgestellten. Auf die von den beiden Autoren diskutierten Nebenreaktionen, die zu anderen Homologen des Äthans führen, einzugehen, liegt nicht im Sinne unserer Arbeit. Nur eines möge in losem Zusammenhange erwähnt werden: P. Sabatier[2]) gibt an, dass der bei der Äthylenhydrierung nach und nach vergiftete *Pt*-Katalysator durch Erwärmen auf 120° bis 180° C wieder reaktiviert werden könne. Er bezeichnet als Grund dieses Befunds die Abscheidung von Kohlenstoff. Man könnte als eine zweite Erklärungsmöglichkeit diese Erscheinung den bei der Reaktion[3]) gebildeten flüssigen Homologen des Äthans zuschreiben, deren vergiftende Wirkung durch Abdestillation bei 120° bis 180° C aufgehoben wird.

Der aus unserer Arbeit nur indirekt gezogene Schluss auf die Existenz von Ketten kann dadurch direkt geprüft werden, dass man Reaktionen ohne wesentliche Ketten ebenso untersucht. Solche Versuche sind bereits in Angriff genommen.

---

[1]) S. Taylor und G. Hill, J. Am. chem. Soc. **51**, 2912. 1929. [2]) P. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, S. 150. 1927. [3]) S. Taylor und G. Hill, loc. cit.

Eine weitere Stütze erfährt unsere Auffassung durch eine soeben erschienene Arbeit[1]), in der die Loslösung der Reaktion ($Cl_2 + Al + Cu$) vom Katalysator durch Luminescenz sichtbar gemacht wird.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Vorgänge der Impulsübertragung am heterogenen Katalysator theoretisch abgeleitet und experimentell untersucht und diskutiert.

2. Es wird eine Apparatur beschrieben, die gleichzeitig den Reaktionsumsatz wie den Impulsdruck zu messen gestattet.

3. Das untersuchte System $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ wird sowohl an „glattem" wie an „rauhem" *Pt* gemessen; statt des aus der Theorie zu erwartenden „Saugeffekts" wird ein solcher gleich Null ermittelt.

4. Ein im Verhältnis zum erwarteten „Saugeffekt" zahlenmässig sehr kleiner „Druckeffekt" wird als „Radiometereffekt" erklärt. Der Ausfall des „Saugeffekts" wird darauf zurückgeführt, dass die Reaktion in Wirklichkeit nur katalytisch angeregt wird, in ihrem Hauptteil aber als Kettenreaktion im Gasraum verläuft. Damit wird der Anschluss an die homogene Reaktion gewonnen.

5. Andere Erklärungsmöglichkeiten des Ausfalls des „Saugeffekts" erweisen sich als äusserst unwahrscheinlich.

6. Ein direkter Nachweis dieser Auffassung liesse sich durch Untersuchung kettenloser Reaktionen erbringen, was in Vorbereitung ist.

Herrn Privatdozent Dr. C. Wagner danken wir für seine stete Unterstützung und Beratung.

[1]) L. Frommer und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 371. 1930.

Die Reaktion zwischen Brom und organischen Oxysäuren.

I. Die Dunkelreaktion.

Von

R. M. Purkayastha und **J. C. Ghosh.**

(Eingegangen am 14. 1. 30.)

Es wird die Dunkelreaktion zwischen Brom und einigen Oxysäuren (Phenylmilchsäure, Milchsäure, Mandelsäure) untersucht, und zwar zunächst ohne, dann mit Zugabe von Natriumhydroxyd bzw. Bromionen bzw. einiger organischer Salze. — Zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse wird ein bestimmter Reaktionsmechanismus angenommen; er liefert gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Dem in Rede stehenden Problem ist schon viel Arbeit gewidmet worden, und aus diesem Laboratorium sind auch bereits verschiedene Veröffentlichungen hierüber erschienen, in denen die experimentellen Versuchsanordnungen beschrieben wurden[1]).

Unsere Untersuchungen haben gewisse allgemeine Gesichtspunkte zutage gefördert, die in dieser Abhandlung erörtert werden sollen.

A.

Die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion zwischen Brom und organischen Hydroxysäuren variiert mit der Konzentration der Säure und mit dem Quadrat der Konzentration des Broms. Wenn ein grosser Überschuss an organischer Säure genommen wird, so erhält man in bezug auf das Brom bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten, aber diese Konstanten sind proportional der Konzentration der organischen Säure.

In den Tabellen 1 und 2 sind die experimentellen Daten zusammengestellt, die mit Phenylmilchsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden; der wahrscheinliche experimentelle Fehler ist ausserordentlich klein.

Tabelle 1.

Br_2: 0·00243 mol. Phenylmilchsäure: 0·05 mol. Temperatur: 25° C.

t (in Min.)	0	20	45	110	160
$(a-x)$	0·00243	0·00183	0·00143	0·0091	0·00072
k_2 (bimol.)	—	6·74	6·39	6·24	6·1

[1]) Ghosh und Mukherjee, J. Ind. Chem. Soc. **2**, 165. 1925. Ghosh und Basu, J. Ind. Chem. Soc. **5**, 343. 1928. Purkayastha, J. Ind. Chem. Soc. **6**, 361, 375, 385. 1929.

Tabelle 2.

Br_2: 0·0024 mol. Phenylmilchsäure: 0·1 mol. Temperatur: 25° C.

t (in Min.)	0	20	40	70	100
$(a-x)$	0·0024	0·0015	0·00113	0·00082	0·00065
k_2 (bimol.)	—	12·5	11·7	11·5	11·2

Ähnliche Ergebnisse wurden auch im Falle der Mandelsäure und Milchsäure erhalten. Die folgende Tabelle 3 gibt die Messresultate der Dunkelreaktion zwischen Mandelsäure und Brom.

Tabelle 3.

Brom: 0·00921 mol. Mandelsäure: 0·125 mol. Temperatur: 35° C.

t (in Min.)	0	50	84	145	204
$(a-x)$	0·00921	0·00705	0·00612	0·00511	0·00434
k_2 (bimol.)	—	0·66	0·65	0·60	0·60

0·25 mol. Mandelsäure und 0·00924 mol. Brom ergaben eine Geschwindigkeitskonstante von 1·05. Der allmähliche Abfall der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten mit der Zeit (siehe Tabellen 1, 2 und 3) ist zweifellos dem Einfluss von Wasserstoffionen zuzuschreiben, die sich in dem System in demselben Masse anhäufen, wie die Reaktionen voranschreiten.

B.

Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten nehmen bei Anwesenheit eines Überschusses an organischer Säure etwa im gleichen Masse ab, wie die Anfangskonzentration des Broms zunimmt, wie aus den Daten der Tabellen 1 und 4 ersichtlich ist.

Tabelle 4.

Br_2: 0·00474 mol. Phenylmilchsäure: 0·05 mol. Temperatur: 25° C.

t (in Min.)	0	20	40	71	105
$(a-x)$	0·00474	0·003845	0·0033	0·00269	0·00224
k_2 (bimol.)	—	2·45	2·42	2·26	2·24

Aus Tabelle 3 ergibt sich die mittlere Geschwindigkeitskonstante bei 0·125 mol. Mandelsäure und 0·00921 mol. Br_2 zu 0·63. Bei 0·125 mol. Mandelsäure und 0·0181 mol. Br_2 ergibt sich die mittlere Geschwindigkeitskonstante zu 0·23.

C.

Die Zugabe von Natriumhydroxyd, wenn auch nur in kleinen Konzentrationen, vergrössert die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten ganz beträchtlich.

Tabelle 5.
Br_2: 0·0042 mol. Phenylmilchsäure: 0·075 mol. Temperatur: 25° C.

Alkali	0	0·0125 mol.	0·025 mol.	0·0375 mol.
k_2 (bimol.)	4·5	12·0	22·2[1]	31·2[1]

Ähnliche Resultate wurden mit Milchsäure erhalten.

D.

Bromwasserstoffsäure und Kaliumbromid wirken wie kräftige negative Katalysatoren und ändern die Reaktionsordnung vom bimolekularen in einen monomolekularen Typus bezüglich des gesamten Broms ($Br_2 + Br_3^-$); der vermindernde Einfluss der Bromwasserstoffsäure ist dabei grösser als der Einfluss des Kaliumbromids.

Tabelle 6. Br_2: 0·0024 mol. HBr: 0·025 mol.
Phenylmilchsäure: 0·05 mol. Temperatur: 25° C.

t (in Min.)	0	60	100	150	260	400
$(a-x)$	9·65	8·35	7·55	6·8	5·2	3·8
k_1 (unimol.)	—	0·00105	0·00107	0·00101	0·00102	0·00102

Tabelle 7. Br_2: 0·0024 mol. KBr: 0·025 mol.
Phenylmilchsäure: 0·05 mol. Temperatur: 25° C.

t (in Min.)	0	30	90	140	230	300
$(a-x)$	9·65	8·35	6·3	5·05	3·35	2·5
k_1 (unimol.)	—	0·00209	0·00206	0·00201	0·00201	0·00192

E.

Der Einfluss der Bromionenkonzentration auf die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten ist aus Tabelle 8 zu ersehen.

[1]) Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten nehmen in diesen Fällen im Verlauf der Reaktion zu; bessere Konstanten erhält man bei Verwendung der monomolekularen Gleichung; für grosse Zugaben von Alkali ändert sich die Konzentration des Anions der Phenylmilchsäure im Verlauf der Reaktion nicht merklich.

Tabelle 8. HBr: 0·024 mol. Phenylmilchsäure: 0·046 mol.
Br_2: 0·00204 mol. Temperatur: 35° C.

Konzentration von KBr	Aktivität von KBr	Gesamtkonzentration an Bromionen	k_1 (unimol.)
0	—	0·019	0·0036
0·0192	0·0171	0·0361	0·0031
0·0384	0·0334	0·0524	0·00264
0·0768	0·062	0·081	0·00209
0·0154	0·0119	0·138	0·00161

F.

Der Einfluss der Salze KCl, $BaCl_2$ und K_2SO_4 auf die Dunkelreaktion zwischen Brom und Phenylmilchsäure: Bei Abwesenheit von Bromionen ist die Reaktion bimolekular, aber die Geschwindigkeitskonstanten wachsen bei Zugabe der obigen Salze.

Tabelle 9.
Br_2: 0·00238 mol. Phenylmilchsäure: 0·05 mol. Temperatur: 25° C.

KCl	k_2 (bimol.)	KCl	k_2 (bimol.)
0	16·7	0	6·7
0·00625 mol.	17·6	0·00625 mol.	22·2
0·0125 „	25·7	0·0125 „	38·1
0·025 „	50·8	—	—

Bei Anwesenheit von Bromionen bleibt die Reaktion unimolekular, aber die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit steigenden Salzmengen zu.

Tabelle 10.
Br_2: 0·00204 mol. Phenylmilchsäure: 0·046 mol. Temperatur: 35° C.

Salzkonzentration	k_1 (unimol.)
0	0·0036
0·052 mol. KCl	0·00642
0·104 „ KCl	0·00899
0·156 „ KCl	0·0118
0·67 „ K_2SO_4	0·00676
0·04 „ $BaCl_2$	0·008

Diese experimentellen Beobachtungen über die Dunkelreaktion zwischen Brom und organischen Hydroxysäuren können auf der Basis des folgenden Reaktionsmechanismus erklärt werden.

Verantwortlich für den Eintritt der Dunkelreaktion sind Brommoleküle in einer aktiven Form. In welcher Weise diese Moleküle aktiviert worden sind, bleibt noch unerklärt, aber wir können annehmen, dass die Aktivierung und Desaktivierung der Brommoleküle kontinuierlich vor sich gehen wird, infolge von Zusammenstössen mit Molekülen des Lösungsmittels, und dass die Konzentration der aktiven Brommoleküle im System zu irgendeiner Zeit proportional der Gesamtzahl von Brommolekülen ist, also

$$[Br_2 \text{ aktiv}] = K_1 \,.\, [Br_2]. \tag{1}$$

Wir werden ferner annehmen, dass das Anion der organischen Säuren sich mit den aktiven Brommolekülen verbindet. Die Tatsache, dass die Wasserstoffionen die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern und die Alkalien sie vergrössern, kann nur auf dieser Basis erklärt werden. Dieser Gesichtspunkt ist bereits von Ghosh und Basu[1]) diskutiert worden.

Hiernach ist also die Zahl der Reaktionen, die pro Sekunde eintreten:

$$k_2 K_1 [Br_2 \text{ total}]\ [A^-], \tag{2}$$

wo $[A^-]$ die Konzentration des Anions der organischen Säure bedeutet.

Nach Christiansen nehmen wir nun an, dass ein resultierendes „Stoss"-Molekül, das aus der exothermischen Reaktion (2) entsteht: a) ein freies Brommolekül zu aktivieren vermag, b) durch Zusammenstoss mit einem Hemmnis desaktiviert werden kann oder c) spontan desaktiviert werden kann.

Die Aktivierung eines freien Brommoleküls durch Zusammenstoss mit einem „Stoss"-Molekül aus der Reaktion (2) wird verantwortlich sein für den Eintritt einer Kettenreaktion und für die Länge der Kette:

$$L = \frac{k_a [Br_2 \text{ frei}] + k_b [C_i] + k_c}{k_b [C_i] + k_c}. \tag{3}$$

Hierbei stellt $k_a \,.\, [Br_2 \text{ frei}]$ die Geschwindigkeit der Aktivierung der Brommoleküle durch Stoss mit einem „Stoss"-Molekül, $k_b\,[C_i]$ die Geschwindigkeit der Desaktivierung eines „Stoss"-Moleküls durch Zusammenstoss mit einem Hemmnis dar; k_c ist die Geschwindigkeit der spontanen Desaktivierung eines „Stoss"-Moleküls.

---

[1]) Ghosh und Basu, The reaction between tartaric acid and bromine (J. Ind. Chem. Soc. 5, 343. 1928). Purkayastha, J. Ind. Chem. Soc. 6, 385. 1929.

Wenn $k_a \,.\, [Br_2 \text{ frei}]$ gross ist, verglichen mit $k_b \,.\, [C_i]$ und k_c, dann ist die Länge der Kette gross und gegeben durch

$$L = \frac{k_a\,[Br_2 \text{ frei}] + k_b\,[C_i] + k_c}{k_b\,[C_i] + k_c} = \frac{k_a\,[Br_2 \text{ frei}]}{k_b[C_i] + k_c}. \tag{4}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit des Verschwindens von Brom, ist gegeben durch

$$-\frac{d\,[Br_2]}{dt} = \frac{k_2\,k_1\,[Br_2 \text{ total}]\cdot[A^-]\cdot k_a\cdot[Br_2 \text{ frei}]}{k_b\,[C_i] + k_c}. \tag{5}$$

Bei Abwesenheit von Bromionen ist die Gesamtmenge Brom gleich dem freien Brom, und hiernach ist die Reaktion für grosse Werte von $[A^-]$ bimolekular in bezug auf das Brom. Das ist tatsächlich gefunden worden.

Die Natur der Reaktionshemmnisse.

Es ist oben angenommen worden, dass ein „Stoss"-Molekül, das sich aus der exothermischen Reaktion (2) ergibt, durch Zusammenstoss mit einem Hemmnis desaktiviert werden kann. Bei der Halogenierung wurde als eine allgemeine Regel gefunden, dass Sauerstoffmoleküle als kräftige Gifte wirken. Die Anwesenheit von Sauerstoff kann nun auf zwei Quellen zurückgeführt werden:

a) Sauerstoff, der in dem Wasser gelöst (absorbiert) war, das zu den Versuchen Verwendung fand;

b) Sauerstoff, der durch die Dunkelreaktion entstand:

$$2\,Br_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,HBr + O_2.$$

Die Geschwindigkeit der letzteren Reaktion ist gering, und wir können annehmen, dass die einmal eingestellte Sauerstoffgleichgewichtskonzentration sich im Laufe von 2 oder 3 Stunden nicht merklich ändert, obgleich sich die Brom- oder Bromwasserstoffkonzentrationen während dieser Zeit beträchtlich ändern können. Die Sauerstoffkonzentration kann daher in dem Reaktionssystem als proportional dem Quadrat der Anfangskonzentration von Brom angenommen werden. Hiernach ist

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d\,[Br_2]}{dt} &= \frac{k_3\,[Br_2 \text{ total}]\,[A^-]\,[Br_2 \text{ frei}]}{k_4\,[Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + k_c} \\ &= \frac{\dfrac{k_3}{k_c}\cdot[Br_2 \text{ total}]\,[A^-]\,[Br_2 \text{ frei}]}{\dfrac{k_4}{k_c}\,[Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + 1} = \frac{k'\,[Br_2 \text{ frei}]^2\,[A^-]}{k''\,[Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + 1}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die folgende Tabelle 12 macht es augenscheinlich, dass der obige Schluss annähernd zutreffend ist.

Tabelle 12. Phenylmilchsäure: 0·05 mol. Temperatur: 25° C.

Br_2	k_2 (bimol.)	$k_2 \cdot \{k'' [Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + 1\}$
0·00243 mol.	6·2	11·7
0·00474 „	2·4	10·6
0·00935 „	0·90	12·7

$k'' = 1{\cdot}5 \cdot 10^5$.

Kaliumbromid stellt ein anderes sehr kräftiges Hemmnis dar, das ein aus der Reaktion (2) entstandenes „Stoss"-Molekül zu desaktivieren vermag. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass Bromionen selbst solche Hemmnisse bilden, in Anbetracht der Tatsache, dass Chlorionen als Beschleuniger befunden worden sind. Wahrscheinlich ist vielmehr, dass das Tribromion (Br_3^-), aus der Vereinigung eines Bromions mit einem Brommolekül entstanden, das Hemmnis bildet. Hiernach beträgt die Länge der Kette bei der Anwesenheit von Kaliumbromid:

$$L = \frac{k_a [Br_2 \text{ frei}] + k_c + k_b [C_{O_2}] + k_d [Br_3^-]}{k_c + k_b [C_{O_2}] + k_d Br_3^-]}. \qquad (7)$$

Es scheint, dass das Tribromion ein ausserordentlich wirksames Hemmnis ist und die Kettenlänge hierdurch beträchtlich verkürzt wird. Deshalb setzen wir:

$$L = \frac{k_a [Br_2 \text{ frei}] + k_d [Br_3^-]}{k_d [Br_3^-]}. \qquad (8)$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^-$$

ist

$$K_e = \frac{[Br^-][Br_2 \text{ frei}]}{[Br_3^-]}.$$

Diese Reaktion ist durch eine grosse Zahl von Beobachtern studiert worden, und der Wert von K_e bei 30° C kann zu 0·07 angenommen werden. Hiernach ist

$$[Br_2 \text{ frei}] = \frac{0{\cdot}07 [Br_3^-]}{[Br^-]}.$$

Dies in (8) eingesetzt, ergibt für die Kettenlänge:

$$L = \frac{k_a \cdot \frac{0{\cdot}07 [Br_3^-]}{[Br^-]} + k_d [Br_3^-]}{k_d [Br_3^-]}$$

oder

$$L = \frac{\frac{0\cdot07\,k_a}{[Br^-]} + k_a}{k_a} = \frac{k'}{[Br^-]} + 1. \qquad (9)$$

Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k\,[Br_2 \text{ total}] \cdot [A^-] \left\{ \frac{k'}{[Br^-]} + 1 \right\}.$$

Die Reaktion ist unimolekular. Spalte 5 in Tabelle 11 zeigt, dass die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten, dividiert durch $\frac{k'}{Br^-} + 1$, praktisch identische Werte ergeben:

Tabelle 11. HBr: 0·024 mol. Br_2: 0·00204 mol.
Phenylmilchsäure: 0·046 mol. Temperatur: 35° C.

KBr-Konzentration	Aktivität von *KBr*	Gesamtkonzentration an *Br*-Ionen	k beobachtet	$\frac{k}{\frac{k'}{[Br^-]} + 1}$
0	—	0·019	0·0036	0·0012
0·0192	0·0171	0·0361	0·0031	0·0015
0·0384	0·0334	0·0524	0·00264	0·0014
0·0768	0·062	0·081	0·00209	0·0014
0·154	0·119	0·138	0·00161	0·0013

$k' = 0\cdot04$.

Der Einfluss von Salzen, wie KCl, $BaCl_2$ und K_2SO_4 auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie oben festgestellt wurde, steigern diese Salze die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich, ohne die Reaktionsordnung zu ändern.

Es ist daher augenscheinlich, dass sie die Länge der Reaktionskette nicht merklich ändern. Sie sind verantwortlich zu machen für die Erzeugung einer grossen Zahl von Reaktionszentren pro Zeiteinheit. Die Zahl der Reaktionen, die bei Abwesenheit eines Salzes pro Zeiteinheit in Gang gesetzt werden, ist

$$N = k_2 K_1\,[Br_2 \text{ aktiv}]\,[A^-].$$

Es gibt zwei mögliche Wege, auf denen eine Zunahme des Wertes von N zustande kommen kann: 1. Es kann die Aktivität des Anions zunehmen und 2., es kann die Zahl der aktiven Brommoleküle, die in der Zeiteinheit erzeugt werden, zunehmen.

Dawson und Lowson[1]) haben gezeigt, dass die Aktivitäten mancher organischer Säuren durch die Zugabe von $NaCl$ vergrössert werden. Einige Versuche, die in diesem Laboratorium ausgeführt worden sind, haben diese Ansicht stützen können. Es ist gefunden worden, dass die Zugabe von normalem Kaliumchlorid zu $^1/_{100}$ norm. Phenylmilchsäure die Aktivität der Wasserstoffionen um etwa 50% erhöht. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die bei unseren Experimenten bemerkt wurde, ist indessen von einer anderen Grössenordnung. Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, dass ein Brommolekül durch den Zusammenstoss mit den Salzionen, wie KCl, $BaCl_2$ usw., während des Stossvorgangs aktiviert werden kann. Hiernach ist die Konzentration an aktiven Brommolekülen, die für die Erzeugung einer Reaktionskette verantwortlich zu machen sind, gegeben durch

$$K_1[Br_2][1+k'C],$$

wo C die Aktivität des zugefügten Salzes bedeutet. Die Geschwindigkeitskonstante wird also in dem Verhältnis $\frac{(1+k'C)}{1}$ zunehmen.

Tabelle 12. HBr: 0·024 mol. Br_2: 0·00204 mol.
Phenylmilchsäure: 0·046 mol. Temperatur: 35° C.

Konzentration von KCl	Aktivität von KCl	k (beobachtet)	$\frac{k_{\text{beob.}}}{(1+k'C)}$
0	—	0·0036	0·0036
0·052 mol.	0·0437	0·00642	0·0036
0·104 „	0·0826	0·00899	0·00367
0·156 „	0·12	0·0118	0·00373

Die letzte Spalte in obiger Tabelle zeigt deutlich, dass in allen Fällen eine ziemlich gute Konstanz erhalten wurde. Der Wert von k' ist dabei zu 18 angenommen worden.

[1]) Dawson und Lowson, J. chem. Soc. London **1929**, 1217.

Dacca (Indien), Chemisches Laboratorium der Universität.
24. Dezember 1929.

Die Reaktion zwischen Brom und organischen Oxysäuren.

II. Die photochemische Reaktion.

Von

R. M. Purkayastha und J. C. Ghosh.

(Eingegangen am 14. 1. 30.)

Es wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im Licht von der Säure- bzw. Bromkonzentration sowie von der Lichtintensität untersucht, die Quantenausbeute ermittelt und zum Schluss ein entsprechender Reaktionsmechanismus entwickelt. — Licht- und Dunkelreaktion unterscheiden sich anscheinend nur dadurch, dass für den Eintritt einer Kettenreaktion im Dunkeln die aktiven Brommoleküle, dagegen für den Eintritt einer Kettenreaktion im Licht die Bromatome in erster Linie verantwortlich zu machen sind.

Die Dunkelreaktion und die Lichtreaktion haben viele Züge miteinander gemein. Es scheint uns, dass der einzige Unterschied nur in folgendem besteht: Während die aktiven Brommoleküle für den Eintritt einer Kettenreaktion im Dunkeln verantwortlich sind, sind die Bromatome zum überwiegenden Teil verantwortlich für den Eintritt der Kettenreaktion im Licht.

Über die Natur der Reaktion im Licht können die folgenden allgemeinen Schlüsse gezogen werden. Es ist augenscheinlich, dass sie in mancher Hinsicht jenen Schlüssen analog sein werden, die für die Dunkelreaktion gelten. Alle Reaktionen sind im blauen Licht ausgeführt worden, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt wird.

A.

Bei Anwesenheit eines Überschusses von organischer Säure ist die photochemische Reaktion in bezug auf das Brom unimolekular.

Tabelle 1.

Milchsäure: 0·363 mol. Br_2: 0·01128 mol. Temperatur: 28·5° C.

t (in Minuten)	0	40	65	72	80	90	100
$(a-x)$	13·7	11·0	9·0	7·6	6·1	4·75	3·55
k_1	Induktionsperiode			0·0105	0·0113	0·0111	0·0117

Tabelle 2.

Mandelsäure: 0·31 mol. Br_2: 0·0114 mol. Temperatur: 30° C.

t (in Minuten)	0	20	30	35	40	45	50
$(a-x)$	15·0	12·1	8·5	5·85	4·1	2·75	1·7
k_1	Induktionsperiode			0·0324	0·0317	0·0327	0·0341

Tabelle 3.

Phenylmilchsäure: 0·08 mol. Br_2: 0·0056 mol. Temperatur: 16° C.

t (in Minuten)	0	10	20	30	37	51
$(a-x)$	8·15	7·6	6·8	4·8	3·9	2·65

B.

Die Geschwindigkeitskonstante dieser unimolekularen Reaktion ist der Konzentration der im Überschuss vorhandenen organischen Säure proportional.

Tabelle 4.

Temp. in °C	Konzentration des Br_2	Konzentration der Säure	k_1	Verhältnis der Säurekonzentrationen	Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten
		Milchsäure			
28·5	0·0226 mol.	0·533 mol.	0·00607	1·47	1·35
28·5	0·0226 „	0·363 „	0·00435		
28·5	0·0118 „	0·533 „	0·0144	1·47	1·3
28·5	0·0113 „	0·363 „	0·0111		
		Mandelsäure			
30	0·0232 mol.	0·31 mol.	0·0136	1·5	1·4
30	0·0232 „	0·465 „	0·019		
		Phenylmilchsäure			
16	0·0056 mol.	0·08 mol.	0·0132	1·6	1·4
16	0·00556 „	0·05 „	0·0095		

C.

Die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante nimmt ab, wenn die Bromanfangskonzentration zunimmt.

Tabelle 5.

Temp. in °C	Konzentration der Säure	Konzentration des Broms	k_1	Verhältnis der Bromkonzentration	Reziprokes Verhältnis der Geschw.-Konst.
		Milchsäure			
28·5	0·363 mol.	0·0226 mol.	0·00435	2	2·5
28·5	0·363 „	0·01128 „	0·0111		
		Mandelsäure			
30	0·31 mol.	0·0232 mol.	0·0136	2·03	2·4
30	0·31 „	0·0114 „	0·0327		
		Phenylmilchsäure			
16	0·08 mol.	0·0085 mol.	0·0078	1·5	1·75
16	0·08 „	0·0056 „	0·0132		

D.

Die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante variiert mit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität.

Tabelle 6.

Temp. in °C	Konzentration der Säure	Konzentration des Broms	k_1	Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten	Verhältnis der Quadratwurzeln der Intensität
		Milchsäure			
22	0·046 mol.	0·0188 mol.	0·0167	1·46	1·6
22	0·046 „	0·0186 „	0·0245		
		Citronensäure			
22	0·0253 mol.	0·011 mol.	0·00283	1·45	1·5
22	0·0253 „	0·0112 „	0·0041		
		Mandelsäure			
30	0·31 mol.	0·0232 mol.	0·0086	1·6	1·4
30	0·31 „	0·0232 „	0·0136		
30	0·31 „	0·0114 „	0·023	1·42	1·4
30	0·31 „	0·0114 „	0·0327		

E.

Die Quantenausbeute der Reaktionen im blauen Licht ist sehr gross.

Tabelle 7.

Blaues Licht von der mittleren Weglänge 470 $\mu\mu$.

Temperatur in °C	Anfängliche Säurekonzentration	Anfängliche Bromkonzentration	Umgesetzte Brommenge in Grammol	Gebrauchte Zeit in Minuten	Zahl der absorbierten Quanten	Zahl der umgesetzten Mole	Zahl der Mole / Zahl d. Quanten
			Milchsäure				
22	0·46 mol.	0·0188 mol.	0·0022	5	2·37 · 10^{14}	44·7 · 10^{14}	19
			Mandelsäure				
22	0·265 mol.	0·0152 mol.	0·0019	5	2·25 · 10^{14}	38·6 · 10^{14}	17
			Phenylmilchsäure				
16	0·08 mol.	0·056 mol.	0·00655	5	0·635 · 10^{14}	13·32 · 10^{14}	21

Für die Berechnung der Quantenausbeute ist die Brommenge in Betracht gezogen worden, die in einem gewissen Zeitraum nach der Induktionsperiode verschwand.

F.

Bei Anwesenheit von Kaliumbromid und eines Überschusses an organischer Säure ändert sich die Reaktionsordnung. Die Reaktion wird nullmolekular. Aber hier variieren die Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls mit der Quadratwurzel der Lichtintensität.

Tabelle 8. Mandelsäure: 0·25 mol. Br_2: 0·0148 mol. Kaliumbromid: 0·15 mol. Temperatur: 29·5° C.

t (in Minuten)	0	25	60	100	140
$(a-x)$	7·4	6·7	5·75	4·65	3·55
$\frac{x}{t}$	—	0·028	0·027	0·0275	0·0275

Tabelle 9. Milchsäure: 0·54 mol. Br_2: 0·0154 mol. Kaliumbromid: 0·1 mol. Temperatur: 29·5° C.

t (in Minuten)	0	15	40	60	90
$(a-x)$	7·7	6·9	5·55	4·45	2·95
$\frac{x}{t}$	—	0·053	0·054	0·055	0·050

G.

Je grösser die Konzentration des Kaliumbromids ist, um so kleiner wird der Wert der nullmolekularen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 10.
Weisses Licht. Mandelsäure: 0·385 mol. Temperatur: 32° C.

Br_2-Konzentration	KBr-Konzentration	$\frac{x}{t}$
0·0134 mol.	0·115 mol.	0·23
0·0134 „	0·231 „	0·132
0·0134 „	0·461 „	0·085

H.

Sogar bei Anwesenheit von KBr ist die Quantenausbeute der Reaktion viel grösser als Eins (s. Tab. 11).

Aus Tabelle 7 ersieht man, dass bei 22° C die Quantenausbeute für 0·265 mol. Mandelsäure und 0·0152 mol. Brom gleich 17 und für 0·46 mol. Milchsäure sowie 0·0188 mol. Brom gleich 19 ist. Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion ist sowohl bei Anwesenheit von KBr, als auch bei dessen Abwesenheit zwischen 1·7 und 1·8 gefunden worden; dabei hat sich die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum nahezu

proportional der Konzentration der reagierenden Säuren und nahezu umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Broms ergeben. Eine Berechnung auf der Basis dieser Tatsachen bzw. Werte zeigt, dass für 0·25 mol. Mandelsäure und 0·0152 mol. Brom bei 29·5° C die Quantenausbeute nahezu 23 und im Falle von 0·54 mol. Milchsäure sowie 0·0154 mol. Brom nahezu 35 beträgt. Unter denselben Bedingungen belaufen sich bei Anwesenheit von Bromid die Quantenausbeuten im Falle der Mandelsäure bzw. der Milchsäure auf 2·5 und 4·5.

Tabelle 11.

Blaues Licht von der mittleren Wellenlänge 470 $\mu\mu$.

Temperatur in °C	Anfängliche Säurekonzentration	Anfängliche Bromkonzentration	In 1 Minute umgesetzte Brommenge in Grammol	*KBr*-Konzentration	Zahl der absorbierten Quanten	Zahl der umgesetzten Mole	Zahl der Mole / Zahl d. Quanten
			Milchsäure				
29·5	0·54 mol.	0·0267 mol.	$9 \cdot 10^{-5}$	0·167	$2{\cdot}73 \cdot 10^{14}$	$9{\cdot}17 \cdot 10^{14}$	3·3
29·5	0·54 „	0·0154 „	$10{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	0·10	$2{\cdot}47 \cdot 10^{14}$	$10{\cdot}98 \cdot 10^{14}$	4·5
			Mandelsäure				
29·5	0·25 mol.	0·0156 mol.	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	0·0833	$2{\cdot}49 \cdot 10^{14}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{14}$	3·0
29·5	0·25 „	0·00865 „	$8{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	0·05	$2{\cdot}28 \cdot 10^{14}$	$8{\cdot}74 \cdot 10^{14}$	3·8

Es scheint, dass alle diese komplexen Eigenschaften der Reaktion zwischen Brom und organischen Hydroxysäuren im blauen Licht erklärt werden können, wenn wir den folgenden Reaktionsmechanismus annehmen:

Der erste Schritt bei der Reaktion ist offenbar die Anregung der Brommoleküle durch Lichtabsorption. Die Untersuchungen von Bodenstein, Berthoud und die verschiedenen Untersuchungen über Photobromierung, die in unserem Laboratorium ausgeführt worden sind, zeigen, dass man das Bromatom für die Einleitung der photochemischen Reaktion verantwortlich zu machen hat. Diese Hypothese ist durch die Arbeiten von Franck bestätigt worden, der gezeigt hat, dass ein Lichtquant von einer kürzeren Wellenlänge, als der Bandengrenze des Broms entspricht (5200 Å), das Brommolekül in ein normales Atom und in ein metastabiles Atom zerlegt. Wir werden nun annehmen, dass die gesamte Energie des von dem reagierenden System absorbierten blauen Lichts bei dieser Zerlegung verbraucht

wird. Wir wollen dann die verschiedenen Phasen durchgehen, die das aktive Bromatom durchläuft. Zunächst mögen sich zwei Bromatome verbinden, um wieder ein Brommolekül zu ergeben. Wenn die Geschwindigkeit dieser Rekombination viel grösser als die Geschwindigkeiten der anderen Reaktionen ist, für die man das Bromatom verantwortlich zu machen hat, dann ist die Konzentration der Bromatome

$$[Br] = \sqrt{kI}, \tag{1}$$

wo I die Intensität der absorbierten Lichtenergie ist. Für blaues Licht ist die Intensität der eingestrahlten Energie, die von dem Brom absorbiert wird, gleich der gesamten einfallenden Energie. Dieser Punkt ist eingehend erörtert in einer Arbeit von GHOSH und PURKAYASTHA[1]), wo gezeigt wurde, dass für blaues Licht die Änderung der Lichtmenge, die während des Reaktionsprozesses absorbiert wird, vernachlässigt werden kann, wenn die Endkonzentration des Broms auf ein Viertel des Anfangswertes sinkt.

Die Zahl von Reaktionen, die pro Sekunde eingeleitet werden, ist proportional der Konzentration der Bromatome und der Anionen der organischen Säure. Die Länge der Kette muss bei einer photochemischen Reaktion identisch sein mit derjenigen bei einer Dunkelreaktion unter ähnlichen Bedingungen. Hiernach haben wir bei Abwesenheit von Br^-, das als kräftiges Hemmnis wirkt,

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \sqrt{kI}[A^-]\frac{k_a[Br_2]}{[Br_2 \text{ anfängl.}]^2 + k_c}, \tag{2}$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist in bezug auf das Brom unimolekular. Die Geschwindigkeitskonstante sollte mit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität und umgekehrt mit irgendeiner Potenz der anfänglichen Bromkonzentration variieren. Diese Schlüsse sind tatsächlich experimentell bestätigt (siehe die Tabellen 1, 2, 3, 5 und 6).

Bei der Anwesenheit von Kaliumbromid ist die Kettenlänge sehr erheblich verkürzt und unabhängig von der Bromkonzentration. Hier haben wir

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \sqrt{kI}[A^-]\frac{k_a[Br_2] + k_d[Br_3^-]}{k_d[Br_3^-]} = \sqrt{kI}[A^-]\left[\frac{k_a k_e}{k_d Br^-} + 1\right], \tag{3}$$

wo

$$K_e = \frac{[Br^-][Br_2]}{[Br_3^-]};$$

also

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = \sqrt{kI}\cdot[A^-]\cdot\left[\frac{k'}{Br^-} + 1\right]. \tag{4}$$

[1]) J. Ind. Chem. Soc. 4, 421. 1927.

D. h.: die Reaktion ist nullmolekular, wobei die Geschwindigkeitskonstante mit der Quadratwurzel der einfallenden Lichtintensität variiert und mit zunehmender Konzentration von Br^- gemäss Gleichung (4) kleiner wird (siehe die Tabellen 10, 12 und 13). Die Spalte 6 in den Tabellen 12 und 13 zeigt klar, dass das Verhältnis

$$\frac{\frac{x}{t}}{\left[\frac{k'}{[Br^-]}+1\right]\cdot\sqrt{I}}$$

immer eine recht gute Konstanz aufweist. Die Gültigkeit dieser Gleichung (4) ist daher durch experimentelle Daten bewiesen.

Tabelle 12. Blaues Licht. $\lambda = 470\ \mu\mu$.
Mandelsäure: 0·25 mol. Temperatur: 29·5° C.

Konzentration des KBr	Konzentration der Br^-	Gesamtkonzentration des Br_2	$\frac{x}{t}$	Absorbierte Energie in Hefnerkerzen	$\frac{\frac{x}{t}}{\left\{\frac{k'}{[Br^-]}+1\right\}\cdot I}$
0·5	0·042	0·00865	0·043	1·03	0·022
0·0833	0·068	0·0156	0·037	1·15	0·022
0·117	0·0928	0·0214	0·0325	1·2	0·021
0·15	0·116	0·0148	0·0256	1·16	0·018
0·1	0·08	0·0104	0·29	1·0	0·019
0·0833	0·068	0·0156	0·0183	0·273	0·022
0·05	0·042	0·00865	0·0205	0·25	0·021
0·05	0·042	0·00865	0·0122	0·105	0·019

Tabelle 13.
Blaues Licht. Milchsäure: 0·54 mol. Temperatur: 29·5° C.

Konzentration des KBr	Konzentration der Br^-	Gesamtkonzentration des Br_2	$\frac{x}{t}$	Absorbierte Energie in Hefnerkerzen	$\frac{\frac{x}{t}}{\left\{\frac{k'}{[Br^-]}+1\right\}\cdot I}$
0·167	0·128	0·0267	0·045	1·26	0·0304
0·1	0·08	0·0154	0·054	1·14	0·0333
0·167	0·128	0·0258	0·0245	0·3	0·0333
0·1	0·08	0·0148	0·029	0·275	0·0357
0·1	0·08	0·0148	0·019	0·127	0·0364

Dacca (Indien), Chemisches Laboratorium der Universität.
24. Dezember 1929.

Darstellung optisch aktiver Stoffe mit Hilfe von Licht.

Von

Werner Kuhn und E. Knopf.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 30.)

Es werden für die optischen, photochemischen und optisch-aktiven Eigenschaften eines Stoffes Bedingungen angegeben, die hinreichen, damit eine Spaltung des Racemats mit Hilfe von zirkular polarisiertem Licht erfolgen kann. Es werden Beziehungen angegeben, aus denen das zu erwartende Ergebnis abgeschätzt werden kann. Ein Stoff, welcher die zu stellenden Anforderungen erfüllt, ist, wie eine eingehende Vorprüfung erweist, das α-Azidopropionsäuredimethylamid. Lösungen des Racemats in Hexan werden daraufhin mit rechts bzw. mit links zirkularem Licht zu je etwa 40% photochemisch zersetzt. Das unverändert gebliebene, aus der Lösung isolierte Dimethylamid zeigt im 1-dm-Rohr eine Drehung von $+0.78°$ im Falle der Bestrahlung mit rechts zirkularem Licht, und eine Drehung von $-1.04°$ nach Bestrahlung mit links zirkularem Licht. Es wird die mögliche biologische Bedeutung der Ergebnisse diskutiert.

Optisch aktive Stoffe können bekanntlich nach Le Bel und van 't Hoff in zwei Formen, einer rechts drehenden und einer links drehenden Form existieren, die zueinander im Verhältnis der Spiegelbildisomerie stehen. Bei Synthese der Verbindungen aus den Elementen entstehen die beiden Formen in gleicher Menge, so dass man stets das inaktive Gemisch, sogenannte Racemate erhält. Eine Spaltung der Racemate kann unter Benutzung bereits vorhandener aktiver Stoffe nach verschiedenen Methoden bewirkt werden, wobei auch die biologischen Methoden eingerechnet seien, indem ja die sämtlichen Organismen optisch aktives Eiweiss usw. enthalten. Hiergegen ist eine getrennte Darstellung in vitro bisher nicht möglich gewesen.

Theoretisch steht die Möglichkeit einer Spaltung racemischer Stoffe mit Hilfe von zirkularem Licht schon seit mehr als 30 Jahren offen. Es hat nämlich Cotton im Jahre 1898 erstmals am Beispiel[1]) der alkalischen Lösungen von weinsaurem Kupfer und Chrom gezeigt, dass optisch aktive Stoffe in den Gebieten selektiver Absorption ein ungleiches Absorptionsvermögen für rechts bzw. links zirkulares Licht

[1]) A. Cotton, Ann. Chim. et Physique 8, 360. 1896.

aufweisen (Zirkulardichroismus). Wenn die eine Form rechts zirkulares Licht stärker absorbiert, so bevorzugt das Spiegelbild das links zirkulare Licht.

Es müsste aus diesem Grunde möglich sein, durch Bestrahlung von Racematen mit zirkularem Licht z. B. die eine der beiden Formen stärker zu zerstören, und auf diese Weise eine relative Anreicherung des Antipoden zu erreichen. Die Konsequenz ist von COTTON selber schon gezogen worden; er selber und später viele andere Autoren, namentlich BYK[1]) und BREDIG[2]) haben die Racemate verschiedenster Stoffe einer Bestrahlung mit zirkularem Licht unterworfen, ohne indessen eine Drehung bei den entstehenden Produkten zu beobachten.

Eine bemerkenswerte Erscheinung ist im Jahre 1925 beobachtet worden durch H. ZOCHER[3]), welcher feststellte, dass Schichten von festem Halogensilber bei Bestrahlung mit zirkularem Licht die Eigenschaft erhalten, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen. Hier handelt es sich um eine Beeinflussung der Form der ausgeschiedenen Silberteilchen durch die Wirkung des Lichts (WEIGERT-Effekt). Von der Spaltung eines Racemats kann man wohl hier nicht sprechen, denn festes Halogensilber ist kein Gemisch zweier spiegelbildlicher Verbindungen. Dasselbe Substrat zeigt die gewöhnliche oder lineare Doppelbrechung, wenn es mit linear polarisiertem Licht bestrahlt wird.

Trotz jener negativ verlaufenen Spaltungsversuche sind hier in den letzten Jahren solche Arbeiten wieder aufgenommen worden. Schon vor einem Jahre konnte (in Gemeinschaft mit Dr. E. BRAUN) über ein positives Ergebnis an α-Brompropionsäureäthylester berichtet werden[4]). Über diese Versuche werden einige Einzelheiten in der vorliegenden Mitteilung nachgetragen werden.

Zuerst sollen die allgemeinen Voraussetzungen für die Möglichkeit einer Spaltung durch Licht und die Ausmasse der zu erwartenden Spaltung diskutiert werden. Hierauf werden die Gründe dargelegt, die dazu geführt haben, nach dem α-Brompropionsäureäthylester namentlich das α-Azidopropionsäuredimethylamid als Versuchsobjekt zu wählen. Endlich sollen die Versuche beschrieben und zum

---

[1]) A. BYK, Z. physikal. Ch. **49**, 641. 1904. [2]) G. BREDIG, Z. angew. Ch. **36**, 456. 1923. [3]) H. ZOCHER, Ber. Berl. Akad. **1925**, 426. [4]) W. KUHN und E. BRAUN, Naturw. **17**, 227. 1929. Vgl. auch W. KUHN, Z. angew. Ch. **42**, 296, 828. 1929.

Schluss deren Bedeutung namentlich in biologischer Hinsicht besprochen werden.

Es wird sich zeigen, und es ist zu betonen, dass ein grosser und wesentlicher Teil der benutzten Voraussetzungen das Ergebnis teils veröffentlichter, teils in Veröffentlichung begriffener Arbeiten ist, die zusammen mit Prof. K. FREUDENBERG und Dr. E. BRAUN durchgeführt wurden, und welche die Frage nach chemischem Bau und optischem Drehungsvermögen im allgemeinen zum Gegenstand haben. Die Arbeit ist also ein Teilergebnis von Untersuchungen, die im Herbst 1927 begonnen worden sind auf die Anregung von Prof. FREUDENBERG, das Problem in beständigem Kontakt und gegenseitiger Ergänzung gemeinsam von der chemischen und der physikalisch-optischen Seite zu behandeln.

Die Grössenordnung des zu erwartenden Effekts.

Um die Grösse des zu erwartenden Effekts abzuschätzen, sollen die nachfolgenden Voraussetzungen gemacht werden:

a) Betreffend die optischen Eigenschaften der Moleküle: Die rechts drehende (+)-Form habe für links zirkulares bzw. für rechts zirkulares Licht in einem bestimmten Spektralbereich (Absorptionsbande) den Absorptionskoeffizienten ε_l^+ und ε_r^+. Die (−) drehende Form hat die Absorptionskoeffizienten ε_l^- und ε_r^-, wobei

$$\varepsilon_l^+ = \varepsilon_r^- \quad \text{und} \quad \varepsilon_r^+ = \varepsilon_l^-. \tag{1}$$

Falls die optische Drehung im wesentlichen von der in Frage stehenden Bande herrührt und die Beobachtung der Drehung auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande erfolgt, so hat man nach einer Regel von NATANSON[1]):

$$\varepsilon_l^+ > \varepsilon_r^+; \quad \varepsilon_r^- > \varepsilon_l^-. \tag{2}$$

Die (+) drehende Form bevorzugt links zirkulares Licht, die (−) drehende Form rechts zirkulares Licht. Der Grund hierfür liegt darin, dass einem grösseren Absorptionskoeffizienten auch ein grösserer Brechungsexponent auf der langwelligen Seite der Bande entspricht: $n_l^+ > n_r^+$ (der stärker absorbierte Strahl wird stärker gebrochen), so dass wegen $v = \frac{c}{n}$ die Geschwindigkeit $v_r^+ > v_l^+$ ist. Die rechts drehende Substanz ist diejenige, in welcher der rechts zirkulare Strahl rascher läuft, weniger zurückgehalten

[1]) L. NATANSON, Anz. Akad. Wiss. Krakau **1908**, 764. **1909**, 25.

und weniger absorbiert wird als der links zirkulare Strahl[1]).

Wir können voraussetzen, dass innerhalb der betrachteten Absorptionsbande näherungsweise gilt[2]):

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_l^+ - \varepsilon_r^+}{\varepsilon} = g = \text{const}, \tag{3}$$

wobei ε den Mittelwert $\frac{\varepsilon_l^+ + \varepsilon_r^+}{2}$ oder den Absorptionskoeffizienten des Racemats bedeutet. Die Grösse g oder den relativen Unterschied der Absorptionskoeffizienten bezeichnen wir als Anisotropiefaktor. Auf seine anschauliche Bedeutung[3]) brauchen wir hier nicht einzugehen. Offenbar ist:

$$\varepsilon_l^+ = \varepsilon_r^- = \varepsilon + \frac{\delta}{2} \quad \text{und} \quad \varepsilon_l^- = \varepsilon_r^+ = \varepsilon - \frac{\delta}{2}\,. \tag{4}$$

b) Voraussetzungen betreffend die photochemischen Vorgänge: Wenn wir ein Racemat bestrahlen, so sind zunächst die Konzentrationen der (+)- und (−)-Form einander gleich: $c_0^+ = c_0^-$. Im Laufe der Reaktion werden sie sich ändern und mit c^+ und c^- bezeichnet werden.

Wenn wir die Energiemenge J_r von rechts zirkularem Licht pro Zeiteinheit durch die Substanz absorbieren lassen, so sei der durch die (+)-, bzw. durch die (−)-Form absorbierte Anteil:

$$J_r^+ = J_r \frac{\varepsilon_r^+ c^+}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-} \quad \text{bzw.} \quad J_r^- = J_r \frac{\varepsilon_r^- c^-}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-}\,. \tag{5}$$

Die Beziehung fordert, dass die Absorption des Lichts durch die beiden Formen sich gegenseitig nicht stört, dass also beispielsweise Doppelmoleküle aus je einem (+) und einem (−) drehenden Molekül nicht vorkommen[4]). Um diese Möglichkeit herabzusetzen, haben wir unsere Versuche in Alkohol bzw. in verdünnter Hexanlösung vorgenommen.

---

[1]) Vgl. z. B. W. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 193. 1930, wo das Zustandekommen der Drehung an Hand von Figuren (1a, b, c und 2a, b, c) anschaulich gemacht ist. [2]) W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 14. 1929, insbesondere S. 28. [3]) W. Kuhn, loc. cit. und besonders Trans. Farad. Soc. **1930** (im Erscheinen). [4]) Eine Komplikation dieser Art liegt wahrscheinlich vor bei den bisher wohl am meisten für Spaltungsversuche verwendeten alkalischen Kupfertartratlösungen. Sie gibt sich dadurch zu erkennen, dass Lösungen, die mit aktivem Tartrat bzw. mit Racemat hergestellt sind, nach Cotton (loc. cit.) schon visuell verschieden gefärbt sind.

Wir machen die weitere Annahme, dass eine und nur eine, und zwar die absorbierende Molekel selbst nach Absorption eines Lichtquants $h\nu$ sich zersetzt. In diesem Falle folgt aus (5):

$$-\frac{dc^+}{dz} = kJ_r \frac{\varepsilon_r^+ c^+}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-} \quad \text{und} \quad -\frac{dc^-}{dz} = kJ_r \frac{\varepsilon_r^- c^-}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-}, \tag{6}$$

wobei die Konstante $k = \frac{1}{h\nu \cdot V}$ gesetzt ist und V das Gesamtvolumen der Lösung bedeutet, fortwährende Rührung während des Versuchs vorausgesetzt. Im Anfang des Versuchs ist $c^- = c^+$, aber $\varepsilon_r^- > \varepsilon_r^+$; d. h.: bei Bestrahlung mit rechts zirkularem Licht wird die (—) drehende Komponente stärker zersetzt. Man erhält kein Racemat mehr, sondern ein Gemisch, das die rechts drehende Komponente im Überschuss enthält und infolgedessen rechts dreht.

Für das quantitative Ausmass der zu erwartenden Spaltung ist die angenommene Gültigkeit des EINSTEINschen Äquivalentgesetzes wichtig. Es gibt sehr viele sogenannte Kettenreaktionen, wo nach Absorption eines Lichtquants ein Molekül sich zunächst zersetzt, die eingestrahlte und eventuell weiter freiwerdende Energie aber dazu verwendet, um andere Moleküle zum Zerfall zu bringen. Wenn aber nach Absorption eines Lichtquants durch ein (—)-Molekül noch weitere, z. B. 50 (+)- und 50 (—)-Moleküle mit zersetzt werden, so ist offenbar die pro umgesetzte Substanzmenge erreichte Anreicherung der (+)-Modifikation erheblich geringer, als wenn nur das eine, zunächst getroffene (—)-Molekül reagierte. Aus diesem Grunde haben wir beim Azidopropionsäuredimethylamid die Gültigkeit des EINSTEINschen Gesetzes vor Inangriffnahme der zirkularen Bestrahlung durch besondere Versuche festgestellt.

Um einen quantitativen Ausdruck für die zu erwartende Anreicherung der (+)-Komponente zu erhalten, müssen die Beziehungen (6) integriert werden. Es ist hierfür praktisch, anstatt z eine neue Variable t einzuführen, wobei $dt = dz \frac{kJ_r}{\varepsilon_r^+ c^+ + \varepsilon_r^- c^-}$, also

$$t = \int_0^z \frac{kJ_r}{\varepsilon_r^+ c^- + \varepsilon_r^- c^-} dz.$$

Da der Nenner des Integrals stets positiv ist, ist t eine mit der Zeit z stetig wachsende Funktion. Sie vertritt die Zeit in den folgenden Beziehungen. $t = 0$ entspricht $z = 0$ und $t = \infty$ entspricht $z = \infty$.

Es wird jetzt anstatt (6):

$$\frac{dc^-}{dt} = -\varepsilon_r^- c^- = -c^-\left(\varepsilon + \frac{\delta}{2}\right),$$

$$\frac{dc^+}{dt} = -\varepsilon_r^+ c^+ = -c^+\left(\varepsilon - \frac{\delta}{2}\right).$$

Die Integration ergibt:

$$c^- = c_0^- e^{-\left(\varepsilon + \frac{\delta}{2}\right)t},$$

$$c^+ = c_0^+ e^{-\left(\varepsilon - \frac{\delta}{2}\right)t},$$

$$c^+ - c^- = c_0^+ e^{-\varepsilon t}\left(e^{\frac{\delta}{2}t} - e^{-\frac{\delta}{2}t}\right),$$

$$c^+ + c^- = c_0^+ e^{-\varepsilon t}\left(e^{\frac{\delta}{2}t} + e^{-\frac{\delta}{2}t}\right).$$

Wir haben also, mit $\delta = g\varepsilon$:

$$c^+ - c^- = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\delta}{2}\,t = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{g}{2}\,\varepsilon t. \tag{7}$$

$$c^+ + c^- = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t}\,\mathfrak{Cof}\,\frac{\delta}{2}\,t = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t}\,\mathfrak{Cof}\,\frac{g}{2}\,\varepsilon t. \tag{8}$$

$$\frac{c^+ - c^-}{c^+ + c^-} = \mathfrak{Tg}\,\frac{\delta}{2}\,t = \mathfrak{Tg}\,\frac{g}{2}\,\varepsilon t. \tag{9}$$

Die Zeichen $\mathfrak{Sin}$, $\mathfrak{Cof}$ und $\mathfrak{Tg}$ bedeuten die Funktionen Hyperbelsinus, Hyperbelcosinus und Hyperbeltangens.

Es ist offenbar $c^+ + c^-$ die Gesamtmenge an Substanz, die zur „Zeit“ t noch nicht zersetzt worden ist, $c^+ - c^-$ der zur Zeit t angesammelte Überschuss von (+)-Molekülen über die (−)-Moleküle, und die Beziehung (9) gibt die relative optische Reinheit der im selben Zeitpunkt noch vorhandenen Substanz [deren Menge aus (8) zu berechnen ist].

Auf die Frage nach der erreichbaren optischen Reinheit werden wir bei Besprechung der biologischen Bedeutung der Versuche zurückkommen. Zunächst befassen wir uns mit der aus (7) zu berechnenden Anreicherung der (+)-Moleküle über die (−)-Moleküle, denn diese Grösse ist massgebend für den Drehungswinkel, den wir beobachten, wenn wir zu einem bestimmten Zeitpunkt den Bestrahlungsversuch abbrechen und die gesamte übriggebliebene Substanz in den Polarisationsapparat bringen.

Falls wir in einem Bestrahlungsversuch etwa 50 bis 70% der eingebrachten Substanz zersetzen, so wird nach (8) die Grösse εt von der

Grössenordnung Eins; da g eine kleine Grösse, etwa 0·02 bis 0·03 ist, so wird das Argument $\frac{g}{2}\varepsilon t$ der Funktionen Sin und Cof in (7) und (8) sehr klein und wir können uns mit dem ersten Glied der Reihenentwicklung dieser Funktionen begnügen. Wir haben dann:

$$c^+ - c^- = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t}\frac{g}{2}\varepsilon t; \quad c^+ + c^- = 2c_0^+ e^{-\varepsilon t}.$$

Es ist offenbar $\frac{c^+ + c^-}{2c_0^+} = e^{-\varepsilon t}$ der Bruchteil der zur Zeit t noch von der ursprünglichen Substanz vorhandene unzersetzte Anteil oder $\alpha = 1 - e^{-\varepsilon t}$ der zum selben Zeitpunkt zersetzte Anteil. Man findet also:

$$c^+ - c^- = 2c_0^+ \cdot \frac{g}{2}(1-\alpha)\ln\frac{1}{1-\alpha}; \quad \gamma = \Gamma\frac{g}{2}(1-\alpha)\ln\frac{1}{1-\alpha}. \quad (10)$$

Dies bedeutet: Die Drehung $\gamma = (c^+ - c^-)[M]$, die man erhält, wenn der Versuch bei einem Zersetzungsgrad α abgebrochen wird, ist gleich der Drehung $\Gamma = 2c_0^+[M]$, die die gesamte beim Versuch verwendete Substanzmenge ($2c_0^+$) zeigen würde, wenn sie aus lauter (+)-Molekülen bestände, multipliziert mit

$$\frac{g}{2}(1-\alpha)\ln\frac{1}{1-\alpha}.$$

In der folgenden Zusammenstellung sind einige Werte von

$$\frac{1-\alpha}{2}\ln\frac{1}{1-\alpha}$$

zusammengestellt. Demnach ist der zu erwartende Drehungswinkel γ, wenn der Zersetzungsgrad beträgt:

$\alpha =$	10	20	30	40	50	60	70	80	90 %
$\gamma = g \cdot \Gamma \cdot$	0·045	0·089	0·122	0·153	0·173	0·183	0·181	0·161	0·115

Das Maximum der Aktivität liegt bei einer Zersetzung von 63·2% mit einer Drehung $\gamma = g\Gamma \cdot 0{\cdot}184$. In günstigen Fällen findet man Absorptionsbanden, für die g etwa gleich 0·02 ist und hat dann $\gamma_{\max} = \Gamma \cdot 0{\cdot}0037$. D. h.: Wenn ich für meinen Versuch eine Lösung verwende, die, wenn sie mit reiner aktiver Substanz gemacht wäre, 1° Drehung ergeben würde, so darf ich beim Bestrahlungsversuch mit dem Racemat eine Drehung von 3·7 Tausendstel Graden im Optimum erwarten. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, die Drehungsablesungen unter Bedingungen und bei Substanzen vorzunehmen, die im rein aktiven Zustand einen möglichst grossen Wert von Γ ergeben

würden. Man untersucht Substanzen, die im Sichtbaren ein starkes spezifisches Drehungsvermögen haben, aber erst im Ultravioletten absorbieren und somit in grösserer Schichtdicke untersucht werden können.

Ergänzende Bemerkungen betreffend die Versuche mit α-Brompropionsäureäthylester.

Die Versuche mit α-Brompropionsäureäthylester, über die schon vor einem Jahre in kürzeren Mitteilungen berichtet wurde[1]), sind, wie erwähnt, zusammen von W. Kuhn und E. Braun durchgeführt worden. Die Versuchsaufstellung entsprach genau der Fig. 2 dieser Mitteilung, nur waren die Reaktionsgefässe kleiner und abgeschmolzen, weil bei diesen Versuchen keine Gasentwicklung auftritt. Als Lichtquelle diente ein Funke zwischen *Mg*-Elektroden. Das Licht wurde durch 1 mm einer 5%igen Lösung von Benzol in Eisessig filtriert. Die einzige in der Lösung zur Absorption gelangende Strahlung war also die bei 2800 Å eng zusammenliegende Gruppe von *Mg*-Linien. Wie loc. cit. beschrieben, wurde die Bestrahlung bis zu einem Umsatz von etwa 50% fortgesetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand auf Drehung untersucht. Die grössten Drehungen, die im 1 dm-Mikrorohr gefunden wurden, betrugen $+0{\cdot}05°$ und $-0{\cdot}05°$, und zwar drehte, wie theoretisch zu erwarten war, die mit rechts zirkularem Licht bestrahlte Lösung nach rechts und umgekehrt. Die Versuche waren zwar reproduzierbar, aber die Effekte konnten nicht verstärkt werden. Ausserdem war die Drehung der Konzentrate nicht haltbar; sie ging im Laufe weniger Stunden auf Null zurück. Der Chemismus der Lichtreaktion war ebenfalls undurchsichtig und wahrscheinlich recht kompliziert. Beim Bestrahlen von aktiven Lösungen von Brompropionsäureäthylester ging nämlich das Drehungsvermögen zunächst zurück, wechselte das Vorzeichen, um erst viel später endgültig auf Null zu sinken. Aus der Molekel des Brompropionesters scheint also bei der Bestrahlung ein anderes wiederum aktives Molekül von entgegengesetztem Drehsinn zu entstehen, das seinerseits wieder lichtempfindlich ist. Diese Versuche wurden nicht mehr fortgesetzt, nachdem wir auf die möglicherweise bessere Eignung des Azidopropionsäuredimethylamids aufmerksam geworden waren.

---

[1]) W. Kuhn und E. Braun, loc. cit.

Wahl des Versuchsgegenstandes; Prüfung von α-Azidopropionsäuredimethylamid $CH_3HCN_3CON(CH_3)_2$.

Der Ester und das Dimethylamid von α-Azidopropionsäure sind auf Vorschlag von Prof. K. Freudenberg in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden. Zunächst handelte es sich dabei um Messungen des Drehungsvermögens im Ultravioletten[1]) mit dem Ziel, die Konfigurationsbeziehungen zwischen Azido- und Brompropionsäure aufzuklären. Diese Drehungsmessungen sind von W. Kuhn und dann gemeinschaftlich von W. Kuhn und E. Braun durchgeführt worden. Die Drehungskurve des Dimethylamids erscheint demnächst als Beispiel in einer theoretischen Abhandlung[2]); eine ausführliche Mitteilung und Diskussion der Messungen (gemeinsam mit E. Braun) ist in Vorbereitung, ebenso eine Arbeit gemeinsam mit K. Freudenberg, betreffend die Beziehungen zu den erwähnten Konfigurationsfragen.

Das Azidopropionsäuredimethylamid ($CH_3HCN_3CON(CH_3)_2$) besitzt bei 2900 Å eine schwache Absorptionsbande ($f \simeq 10^{-2}$), welche der N_3-Gruppe zugehört, und welche eine starke Drehungsanomalie in den benachbarten Spektralgebieten erzeugt. Aus einem Vergleich dieser Drehungsanomalie mit der Stärke der Absorptionsbande lässt sich nach theoretischen Ansätzen der Anisotropiefaktor g der Bande berechnen[3]). Es findet sich gleich 0·02 bis 0·03, d. h.: die Absorptionskoeffizienten der reinen aktiven Form sind im Bereich dieser Bande für links und rechts zirkulares Licht um 2 bis 3 % voneinander verschieden. Direkte Messungen des Zirkulardichroismus, die mit Hilfe eines von W. Kuhn und E. Braun konstruierten Apparats (Veröffentlichung in Vorbereitung) ausgeführt worden sind, haben, soweit die Genauigkeit reicht, diesen Ansatz im Falle des Azidopropionsäuredimethylamids bestätigt. Aus theoretischen Gründen, die an anderer Stelle[4]) auseinandergesetzt sind, halten wir es für unwahrscheinlich, dass der Anisotropiefaktor 0·03 durch irgendeine andere einfache Substanz überboten wird. Wenn man hinzufügt, dass die Drehung der reinen aktiven Substanz im 1-dm-Rohr für gelbes Hg-Licht 198° beträgt, so erkennt man, dass zunächst zwei Bedingungen [Grösse von g und Γ in Formel (10)] bei unserer Substanz gut erfüllt sind. Sowohl mit Bezug auf die Grösse des Anisotropiefaktors, wie mit Bezug auf das Drehungsvermögen im Sichtbaren, würde der

[1]) W. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1727. 1929 (Methodik). [2]) Trans. Farad. Soc. **1930**. (Im Erscheinen.) [3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit.

Ester viel ungünstiger für unsere Untersuchung gewesen sein als das Dimethylamid.

Um die Eignung des Dimethylamids für den Bestrahlungsversuch definitiv festzustellen, haben wir die Lichtreaktion sowohl nach der chemischen Seite wie nach der energetischen Seite hin untersucht. Da die Abnahme des Drehungsvermögens neben der auftretenden Gasentwicklung ein für die Verfolgung der Reaktion geeignetes Mittel ist, wurden diese Vorversuche mit teilweise aktivem Material (und unpolarisiertem Licht) durchgeführt.

Die Substanz wurde, zu 2·5% in Hexan gelöst, in ein Quarzgefäss eingefüllt. Da Sauerstoff in Hexan etwa ebenso löslich ist wie in Wasser, wurde solcher durch Durchblasen eines Stromes von N_2 ausgetrieben, worauf dann das Licht einer Quarzquecksilberlampe durch eine Kondensorlinse und eine Schicht (1 mm) flüssiges Benzol hindurch in der Substanz zur Absorption gebracht wurde. Die unter diesen Umständen von der Substanz absorbierte Strahlung bestand hauptsächlich aus den *Hg*-Linien: 2805 (20·3), 2900 (17·9), 2970 (32·7), 3030 (82·5) und besonders 3135 (213·0). Die in willkürlichem Mass in Klammer hinzugefügten Angaben über die ungefähren Intensitäten der Linien stammen von Reeve und sind zitiert nach F. Weigert[1]).

Es entwickelt sich Gas und an den Wänden des Gefässes scheiden sich Kristalle und Tröpfchen eines farblosen, später gelb werdenden Öles aus. Eine Ausscheidung an der Vorderwand des Bestrahlungsgefässes, welche die photochemische Reaktion zum Stillstand bringen würde, kann verhindert werden, wenn die Eintrittsstelle des Lichtstrahls etwa 20° wärmer als die übrigen Teile gehalten wird. Das entweichende Gas wurde durch Quecksilber hindurch in einem mit Kochsalzlösung gefüllten Eudiometer aufgefangen. Mitverdampftes Hexan wurde durch eine (etwa 1 cm dicke) auf die $NaCl$-Lösung gebrachte Schicht von Paraffinöl absorbiert. Die Volumabnahme des Gases beim Einbringen des Paraffinöles betrug jeweils etwa 11%, entsprechend einem Partialdruck des Hexans bei Zimmertemperatur (15°) von etwa 100 mm *Hg*. Das so vom Hexan befreite Gas erweist sich als reiner Stickstoff, denn beim Durchleiten im CO_2-Strom durch ein mit Cu und CuO beschicktes Verbrennungsrohr und Wiederauffangen des Gases über KOH erhält man 99·5% des Gases zurück.

[1]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 292. 1927.

Die aus der Lösung in Prismen oder Blättern sich ausscheidenden Kristalle wurden nach dem Umkristallisieren charakterisiert durch Schmelzpunkt ($F = 180^\circ$) und Elementaranalyse (C-, H- und N-Bestimmung). Das Endergebnis dieses Teils der Untersuchung (durch einen Mischschmelzpunkt bestätigt) lautet: die bei Bestrahlung von Azidopropionsäuredimethylamid in Hexan sich ausscheidenden Kristalle bestehen aus asymmetrischem Dimethylharnstoff ($NH_2CON(CH_3)_2$).

Das Öl, das sich in ähnlicher Menge wie die Kristalle aus der Lösung ausscheidet, ist schwerer flüchtig als das Azidopropionsäuredimethylamid, enthält beispielsweise 26 % Stickstoff und erweist sich als optisch inaktiv. Eine genauere chemische Charakterisierung ist noch nicht gelungen. Es wäre denkbar, dass es sich um Äthylenharnstoffe oder um SCHIFFsche Basen handelt.

Der N_2-Entwicklung proportional nimmt das Drehungsvermögen der Lösung ab. Die Abnahme ist ziemlich genau in Übereinstimmung mit dem Ansatz, dass ein Molekül Azidopropionsäuredimethylamid bei der Zersetzung ein Molekül gasförmigen N_2 abgibt, und dass die Zersetzungsprodukte inaktiv sind. Dies wird weiter durch die folgende Feststellung bestätigt: Wenn man das Hexan aus der Lösung abdestilliert, gehen keine aktiven Bestandteile über; aus dem zunächst verbleibenden Rest kann in einem zweischenkeligen Rohr, dessen einer Schenkel mit flüssiger Luft gekühlt wird, bei Zimmertemperatur im Hochvakuum (10^{-6} mm Hg) ein offenbar unverändertes Dimethylamid abdestilliert werden; man erhält nämlich eine Substanz von angenähert richtigem N-Gehalt und angenähert vom Drehungsvermögen des ursprünglich verwendeten Dimethylamids.

Die folgende Zusammenstellung ergibt einen Überblick über die in einem bestimmten Versuch verwendete Substanzmenge, die beobachtete Gasentwicklung usw. Es wurden gelöst 0·87 g teilweise aktives Azidopropionsäuredimethylamid ($\alpha_{1\,\mathrm{dm}} = -105{\cdot}3^\circ$) in 35 cm³ Hexan. Drehungsvermögen der Lösung $\alpha_{1\,\mathrm{dm}} = -2{\cdot}7^\circ$. Bei der Bestrahlung wurden entwickelt 85·5 cm³ N_2 (reduziert auf 0° und 760 mm Hg); dies entspricht einer Zersetzung von 0·54 g Dimethylamid (1 N_2/Mol). Die verbleibende Drehung der Lösung ist $\alpha_{1\,\mathrm{dm}} = -1{\cdot}0^\circ$ (anstatt, nach Obigem berechnet $-1{\cdot}02^\circ$). Bei der Hochvakuumdestillation des Rückstands der Hexanlösung wird ein Dimethylamid erhalten mit $\alpha_{1\,\mathrm{dm}} = -85^\circ$ (statt -105°) und einem N_2-Gehalt von 36·11 (statt 39·4 %) (offenbar Verunreinigung des Dimethylamids mit stickstoffärmeren inaktiven Bestandteilen).

Es war noch möglich, dass nach Absorption eines Lichtquants eine Kettenreaktion in der Lösung einsetzte, so dass ein Teil der Zersetzung nicht durch das Licht, sondern durch Zusammenstoss der Moleküle mit Bruchstücken vorher zersetzter Teilchen bewirkt würde. Deshalb wurde die für die Zersetzung verbrauchte Lichtenergie gemessen.

In Fig. 1 bedeutet Q die Lichtquelle (Quarzlampe), F ein in etwa 15 cm Entfernung davon aufgestelltes Benzolfilter ($d = 1$ mm) und B eine direkt hinter F aufgestellte Blende; S ist die in einer Küvette aus geschmolzenem Quarz enthaltene Substanz in Hexanlösung (2·3 %); plan geschliffene Ein- und Austrittsflächen für das Licht. Th ist eine unmittelbar hinter S befindliche, mit einer Hefnerlampe geeichte Thermosäule. Die in S zur Absorption gelangende Energiemenge ergibt sich aus der Differenz der Ausschläge eines an Th angeschlossenen Galvanometers, die man beobachtet, wenn S abwechslungsweise zwischen B und Th eingeschoben bzw. entfernt wird. Ein Verlust von etwa 6 % durch Reflexion an den Flächen von S ist in Abrechnung zu bringen. Es wurde während einiger Stunden die absorbierte Energie und die Gasentwicklung bzw. die Drehungsabnahme dauernd verfolgt. Als Endergebnis fand sich: Die absorbierte Energie ist $1{\cdot}0 \cdot 10^8$ Erg, die N_2-Menge (reduziert auf 0° und 760 mm Hg) beträgt 6·6 cm³, woraus: Photochemische Ausbeute 1·2 Moleküle N_2 pro absorbiertes Quant. Die Genauigkeit kann auf etwa 10 % geschätzt werden.

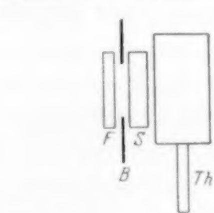


Fig. 1.

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung und der Energiemessung zeigen also zusammen: Bei der photochemischen Zersetzung des Azidopropionsäuredimethylamids ist das Einsteinsche Äquivalentgesetz nahezu erfüllt, indem pro eingestrahltes Quant $h\nu$ nur ein Molekül oder wenig mehr zersetzt wird. Die Reaktion besteht in der Abspaltung eines Moleküls N_2, worauf aus dem Rest des Moleküls einerseits asymmetrischer Dimethylharnstoff, andererseits weitere schwer flüchtige und optisch inaktive Produkte entstehen, von denen das unverändert gebliebene Dimethylamid durch Destillation fast vollständig getrennt werden kann.

Die Untersuchung des optischen Absorptionsvermögens der bestrahlten Hexanlösung zeigte ferner, dass etwa in Lösung bleibende

Zersetzungsprodukte in dem von uns verwendeten Spektralbereich nur wenig absorbieren und somit die Lichtabsorption des Dimethylamids nicht stören.

Erzeugung optischer Aktivität bei racemischem α-Azidopropionsäuredimethylamid.

Auf Grund der jetzt auseinandergesetzten Ergebnisse ist ein Versuch zur Erzeugung optischer Aktivität durch Bestrahlung von α-Azidopropionsäuredimethylamid ($CH_3HCN_3CON(CH_3)_2$) mit zirkularem Licht ($\lambda = 2800$ bis 3200 Å) durchgeführt worden.

In Fig. 2 ist Q die Lichtquelle, eine Quarzquecksilberlampe. L_1 ist eine Quarzlinse ($f = 40$ mm, Durchmesser $= 40$ mm), die ein Bild von Q auf der Blende B entwirft (horizontaler Spalt). Die seitliche

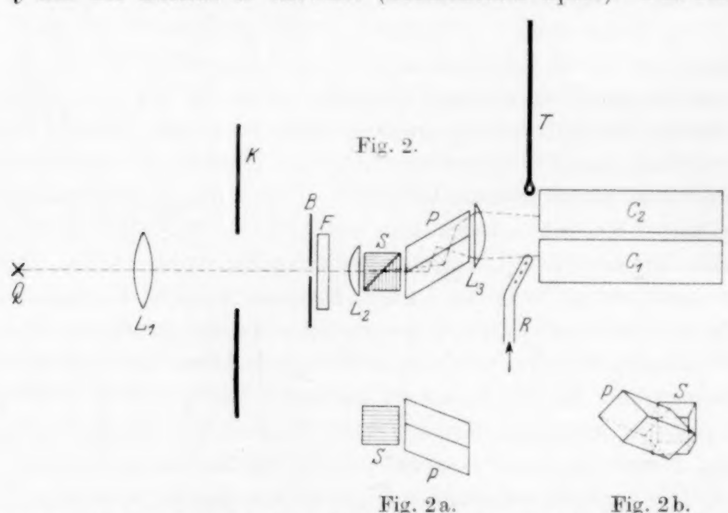


Fig. 2. Versuchsanordnung für Bestrahlung mit zirkularem Licht. S = Sénarmont-Prisma. P = Fresnelscher Rhombus. Der Rhombus ist so gestellt, dass die Polarisationsrichtung der aus dem Prisma austretenden Strahlen bei der Totalreflexion im Fresnel-Rhombus mit der Einfallsebene einen Winkel von 45° einschliesst.

Strahlung wird durch einen grossen Schirm K von den wesentlichen Teilen der Apparatur abgehalten. L_2 und L_3 sind weitere Quarzlinsen, davon L_3 aus Quarzglas. Die beiden Linsen entwerfen zusammen ein Bild von B an der Stelle C_1 bzw. C_2.

Der wesentlichste Teil der Aufstellung ist ein Sénarmont-Prisma S aus Kalkspat ($20 \times 20 \times 20$ mm) in Kombination mit einem Quarzglasrhombus P (Fresnel-Rhombus, Winkel 54°). Die Achsenrichtungen

im Kalkspat sind durch Schraffierung einzelner Flächen angedeutet. Zur weiteren Verdeutlichung ist der Horizontalprojektion (Fig. 2) noch eine Ansicht der Kombination von oben (Fig. 2a) und eine perspektivische Ansicht (ungefähr von C aus gesehen) hinzugefügt (Fig. 2b). Durch das Sénarmont-Prisma S wird der von B kommende Lichtstrahl zerlegt in einen unabgelenkt weitergehenden Strahl (elektrische Schwingung horizontal) und einen senkrecht dazu schwingenden abgelenkten Strahl. Der Ablenkungswinkel ist von der Wellenlänge abhängig; er beträgt für gelbes Licht in unserem Falle 10·4° und für $\lambda = 3000$ Å 12·6°. Durch die zweimalige Totalreflexion im Rhombus P wird, wie man sich leicht überlegt[1]), der untere unabgelenkte Strahl links zirkular, der obere abgelenkte Strahl rechts zirkular (wenn man von C aus den Strahlen entgegensieht). Streng zirkular werden in Wirklichkeit nur einzelne Strahlen, die unter ganz bestimmten Winkeln total reflektiert werden. Die Abweichungen vom optimalen Winkel sind für einzelne unserer Strahlen sehr gross, weil wir mit grossem Öffnungswinkel des Lichtstrahls arbeiten, um an Intensität zu gewinnen. Ein Einfallswinkel von 64° anstatt von 54° hat z. B. zur Folge, dass ein elliptischer Strahl erhalten wird mit einem Verhältnis der Hauptachsen 0·73:1.

C_1 und C_2 in Fig. 2 sind die Bestrahlungsküvetten. Sie sind so aufgestellt, dass in C_1 das links zirkulare, in C_2 das rechts zirkulare (vom abgelenkten Strahl entworfene) Bild von B entsteht. Diese Küvetten bestehen aus geschmolzenem Quarz mit planen geschliffenen Eintrittsfenstern. Sie sind beide mit derselben Lösung (43 bzw. 37 cm³), nämlich einer 1·5%igen Lösung von inaktivem Azidopropionsäuredimethylamid in Hexan gefüllt. Nach dem Einfüllen wurden die Lösungen durch einen N_2-Strom von gelöstem O_2 befreit. An jeder Küvette ist ein Gasentbindungsrohr angeschmolzen, welches unter Quecksilber mündet. Das austretende Gas wird in einem Eudiometer über $NaCl$-Lösung aufgefangen. Durch eine Düse R strömt vorgewärmte Luft auf die Eintrittsfenster der Küvetten, so dass ein in den Luftstrom gehängtes Thermometer Th etwa 40° C zeigt. Es wird dadurch, wie früher erwähnt (S. 301), vermieden, dass Zersetzungsprodukte sich an den Eintrittsstellen des Lichts niederschlagen; ausserdem wird durch die Temperaturdifferenz für Konvektion und damit für Ausgleich der Konzentration in C_1 und C_2 gesorgt.

[1]) Vgl. z. B. Schuster und Nicholson, Theory of optics, 3. Aufl., S. 54.

Die Bestrahlung wurde so lange fortgesetzt, bis (nach Abzug des mitverdampften Hexans und Reduktion auf 0° und 760 mm Hg) 38 cm³ N_2 aus Küvette C_1 und 31 cm³ aus Küvette C_2 sich entwickelt hatten. Dies bedeutet einen Umsatz von 37 bzw. 35·5% des ursprünglich in C_1 bzw. C_2 enthaltenen Dimethylamids. Die Lösung wurde dann aus den Küvetten entfernt, das Hexan bei Zimmertemperatur im Vakuum verdampft und der Rückstand ebenfalls bei Zimmertemperatur in einem Vakuum von 10^{-6} mm Hg bei Kühlung mit flüssiger Luft langsam abdestilliert. Das Destillat, je etwa 0·3 g einer fast farblosen Flüssigkeit, wurde im 1-dm-Polarisationsrohr auf Drehung untersucht. Die aus Lösung (1) erhaltene links zirkular bestrahlte Substanz drehte —1·04°, die aus Lösung (2) erhaltene rechts zirkular bestrahlte Substanz +0·78°. Die Lösungen blieben während 3 Tagen im Polarisationsrohr und zeigten während dieser Zeit keine Spur einer Veränderung des Drehungsvermögens.

Der Sinn der erhaltenen Drehungen entspricht dem der Theorie gemäss zu erwartenden. Dass der Betrag der Rechts- und Linksdrehung nicht je derselbe war, erklärt sich wohl daraus, dass 1. der Anteil an schwerer flüchtigen inaktiven Bestandteilen, der bei der Hochvakuumdestillation überging, in den beiden Fällen nicht genau übereinstimmte, und dass 2. der auf C_1 und C_2 fallende Strahl um ungleiche Beträge vom ideal zirkular polarisiertem Zustand entfernt war (vgl. S. 304). Die Grössenordnung des erhaltenen Effekts ist aber auf jeden Fall in Übereinstimmung mit den eingangs entwickelten theoretischen Betrachtungen. Die Drehung Γ der in den Versuch eingesetzten Substanz (etwa 0·5 g) würde nämlich (die ganze Substanzmenge optisch rein aktiv gedacht) in ein Mikrorohr entsprechender Länge (d. h. etwa 1·7 dm) eingefüllt, eine Drehung von etwa 340° ergeben. Bei einem Umsatz von 40% und einem Anisotropiefaktor von 0·02 bis 0·03 würde nach Formel (10) oder nach der S. 298 gegebenen Tabelle eine Drehung zu erwarten sein von 340 · 0·153 · 0·02 bis 0·03, also 1·0° bis 1·6°. Die Übereinstimmung mit dem beobachteten Effekt (1·04°) kann in Anbetracht der vielen nicht auszuschliessenden Störungsquellen als ausgezeichnet betrachtet werden.

Biologische Bedeutung der Ergebnisse.

Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus ist es interessant, dass ein lange geforderter und lange gesuchter Effekt durch diese Versuche endgültig sichergestellt ist.

Bei der Frage nach der biologischen Bedeutung der Ergebnisse, d. h. bei der Frage, inwiefern es unserem Verständnis näher gebracht ist, dass und wieso die Natur in ferner, früher Zeit einmal dazu kommen konnte, optisch aktive Stoffe beim Aufbau der lebenden Körper zu verwenden, bei dieser Frage wird man zunächst geneigt sein, die Bedeutung der vorliegenden Ergebnisse zu bezweifeln. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, dass die Möglichkeit einer effektiven Bedeutung des Effekts nicht ganz von der Hand zu weisen ist.

Zunächst ist allerdings klar, dass der Unterschied der Absorptionskoeffizienten optisch aktiver Stoffe für verschieden zirkulares Licht (im besten Falle einige Prozent) zu klein ist, um bei dem zu allem hinzu noch ungeheuer kleinen Gehalt des natürlichen Tageslichts an zirkularem Licht den Besitzern dieser Stoffe irgendwelche Vor- oder Nachteile zu bieten. Dem entspricht es, dass die Natur beim wichtigsten photochemischen Vorgang, der Assimilation, zunächst wenigstens, keinen Gebrauch von optisch aktiven Stoffen macht, indem Chlorophyll und andere Assimilationspigmente nicht optisch aktiv sind. Es scheint, dass die optisch aktiven Stoffe vielmehr bei mehr chemisch gearteten Vorgängen, Oxydationen, Reduktionen, Polymerisationen usw. verwertet werden, wobei gerade durch diese Verwendung eine ungeheure Mannigfaltigkeit und Spezifität der Wirkungen erreicht wird. Man kann deshalb die Frage stellen, ob es (in teleologischer Ausdrucksweise) der Natur möglich gewesen ist, sich, um diese Spezifität der Wirkungen zu erreichen, gewisse Quantitäten an einigermassen optisch reinen aktiven Präparaten zu verschaffen.

Diese Möglichkeit dürfte nun auf Grund unserer Versuche durchaus nicht auszuschliessen sein. Das Drehungsvermögen des von uns erhaltenen Dimethylamids beträgt zwar nur 0·5% vom Drehungsvermögen der optisch einheitlichen aktiven Substanz. Man sieht aber durch die folgende Überlegung ein, dass es möglich wäre, durch fortgesetzte Bestrahlung zu bessern, sogar zu ganz guten aktiven Präparaten zu gelangen: Wenn ich das Racemat mit unpolarisiertem Licht bestrahle, so werden (—)- und (+)-Form gleichmässig zerstört; das Racemat bleibt ein Racemat. Wenn ich es aber mit rechts zirkularem Licht bestrahle, zerstöre ich die (—)-Form stärker und erhalte ein (+) drehendes Präparat. Dass ein Präparat mit 0·5% Überschuss an (+)-Form erhalten werden kann, haben die beschriebenen Versuche gezeigt. Wenn ich diese Substanz mit unpolarisiertem Licht weiter bestrahlen würde, so würde die Menge des Präparats abnehmen,

aber der relative Überschuss der (+)-Form über die (—)-Form würde offenbar erhalten bleiben. Wenn ich aber die Substanz mit rechts zirkularem Licht weiter bestrahle, so verschaffe ich der (+)-Form wiederum einen Vorteil gegenüber dem Versuch mit unpolarisiertem Licht und kann darum erwarten, dass eine weitere relative Anreicherung der (+)-Form in meinem Präparat stattfindet. Dieses Argument kann ich bei jedem erreichten Reinheitsgrad vorbringen und habe so zu erwarten, dass die Einheitlichkeit meines Präparats bei fortschreitender Bestrahlung mit zirkularem Licht unbegrenzt zunimmt.

Dasselbe Argument (Begünstigung der einen Form bei Bestrahlung mit zirkularem bzw. teilweise zirkularem Licht gegenüber gedachter Weiterbestrahlung mit vollständig unpolarisiertem Licht) zeigt, dass auch mit teilweise zirkularem Licht und entsprechend länger dauernder Bestrahlung optisch aktive Präparate von beliebigem Reinheitsgrad erhalten werden können.

Die quantitative Durchführung dieser Überlegung ist in der eingangs dieser Arbeit enthaltenen theoretischen Betrachtung eingeschlossen. Das Ergebnis ist aus Formel (9) zu entnehmen. Für $t = \infty$, d. h. bei sehr langer Bestrahlung mit rechts zirkularem Licht haben wir

$$\frac{c^+ - c^-}{c^+ + c^-} = \mathfrak{Tg}\,\infty = 1,$$

daher $c^- = 0$, also optisch einheitliche (+)-Form. Die Ausbeute an aktivem Präparat sinkt allerdings sehr rasch, wenn an die optische Reinheit grössere Anforderungen gestellt werden. Wenn $g = 0{\cdot}04$ angenommen wird und die Bestrahlung fortgesetzt wird, bis von einem Teil der ursprünglichen Substanz noch β Teile vorhanden sind, so beträgt der Reinheitsgrad φ, d. h. das Drehungsvermögen des verbleibenden Präparats in Prozent des Drehungsvermögens der optisch einheitlichen aktiven Substanz:

für $\beta =$	0·606	0·368	0·135	0·050	0·018	0·0067	$5\cdot10^{-5}$	$4{\cdot}5\cdot10^{-7}$	$2{\cdot}5\cdot10^{-9}$	$5\cdot10^{-22}$
$\varphi =$	1·0	2·0	4·0	6·0	8·0	10	20	29	38	76%.

Man hat nun zu bedenken, dass teilweise aktive Stoffe durch Kristallisation gereinigt werden können, und dass eine einmalige Darstellung einer kleinen Quantität eines aktiven Stoffes genügt, um beliebige Mengen desselben Stoffes oder anderer aktiver Stoffe zu erhalten[1]).

[1]) Vgl. z. B. K. Fajans, Über optische Aktivierung durch asymmetrische Katalysatoren (Z. physikal. Ch. **73**, 25. 1910).

Zirkulares Licht wird in der Natur sehr häufig vorgefunden; es kann z. B. leicht aus linear polarisiertem Licht (Reflexion an Gestein usw.) durch nachfolgende Totalreflexion in Gläsern oder aus linear polarisiertem Licht mit Hilfe doppeltbrechender Kristalle $\left(\frac{\lambda}{4}\text{-Glimmer usw.}\right)$ erhalten werden. Rechts und links zirkulares Licht wird hierbei natürlich im Durchschnitt gleich häufig auftreten; ein lokales Vorkommen optisch aktiver Stoffe kann aber so ermöglicht werden. Nach einer Überlegung von Byk[1]) soll zirkulares Licht von überwiegend einseitigem Drehsinn im diffusen Tageslicht in kleiner Menge enthalten sein.

Man möchte deshalb die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass eine, wenn nicht systematische (nach Byk), so doch lokale Bereitstellung optisch aktiver Stoffe auf photochemischem Wege für das Einsetzen biologischer Vorgänge von Bedeutung gewesen ist.

Zusammenfassung.

Unter der Annahme, dass der Anisotropiefaktor (Zirkulardichroismus) der Absorptionsbande eines optisch aktiven Stoffes bekannt ist, und dass eine photochemische Zersetzung des Stoffes (ohne Kettenreaktion) durch der Bande entsprechendes Licht möglich ist, wird eine quantitative Abschätzung gegeben für das bei Bestrahlung des Racemats mit zirkularem Licht bei verschiedenen Zersetzungsgraden zu erwartende Drehungsvermögen.

Eine Prüfung von Azidopropionsäuredimethylamid

$$(CH_3HCN_3CON(CH_3)_2)$$

zeigt, dass dieser Stoff für photochemische Aktivierungsversuche geeignet sein muss. Die Substanz ist im Sichtbaren farblos; ihre optisch aktiven Formen sind beständig und durch hohes Drehungsvermögen ausgezeichnet. Im Ultravioletten hat die Substanz eine Absorptionsbande mit starkem Anisotropiefaktor (etwa 0·02 bis 0·03). Die Verbindung wird (in Hexanlösung) durch Licht der genannten Bande zersetzt, wobei pro Molekül ein N_2 in Gasform entweicht; das Einsteinsche Äquivalentgesetz ist dabei annähernd erfüllt. Die Zersetzungsprodukte sind inaktiv (z. B. asymmetrischer Dimethylharnstoff). Das unveränderte Dimethylamid kann durch Destillation von den Zersetzungsprodukten getrennt werden.

[1]) A. Byk, loc. cit., insbesondere S. 662.

Nach Bestrahlung von inaktivem α-Azidopropionsäuredimethylamid mit rechts bzw. links zirkularem Licht in Hexanlösung bis zu einem Umsatz von etwa 40% zeigt das aus der Lösung zurückgewonnene unzersetzt gebliebene Dimethylamid im 1-dm-Rohr eine Drehung von $+0{\cdot}78°$ bzw. von $-1{\cdot}04°$.

Die Grössenordnung des Effekts sowie das Vorzeichen ist mit den theoretischen Betrachtungen in Einklang. Bei fast vollständiger Zersetzung der Ausgangssubstanz müssten fast einheitlich optisch aktive Rückstände erwartet werden.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass eine Bereitstellung optisch aktiver Stoffe auf photochemischem Wege als Vorbereitung für das Einsetzen biologischer Vorgänge eine Rolle gespielt hat.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für die Mittel danken, die sie für diese Untersuchungen gewährt hat. Ganz besonders sind wir auch Herrn Prof. K. Freudenberg zu Dank verpflichtet, welcher ausser der Gewährung von weiteren Mitteln auch einen wesentlichen Anteil an der Entwicklung besitzt, die zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit geführt hat.

Die Quantenzustände reaktionskinetisch aktivierter Moleküle.

Von

Arne Ölander.

(Aus der Universität Stockholm.)

(Eingegangen am 19. 2. 30.)

Es wird versucht, die aktivierten Moleküle der Reaktionskinetik zahlenmässig mit spektroskopisch bestimmbaren Erregungszuständen zu identifizieren. So scheint die im Gasraum verlaufende Reaktion $2\,HJ = H_2 + J_2$ an dem Stoss zwischen Molekülen mit drei und vier Schwingungsquanten geknüpft zu sein. An der *Au*-Oberfläche genügen zusammen vier Quanten, am *Pt* genügen zwei. — Es wird auf Auswahlregeln bei Energieübertragung und Reaktion zwischen Molekülen hingewiesen, die prinzipiell derselben Art sind, wie die spektroskopischen Auswahlregeln. — Die Reaktion $2\,O_3 = 3\,O_2$ geht vermutlich zwischen vier- und fünfquantigen Molekülen vor sich.

Seit ARRHENIUS[1]) erklärt man den grossen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen durch die Annahme, dass für die Reaktionsfähigkeit eines Moleküls ein besonders grosser Energieinhalt notwendig ist. Wenn diese für die Reaktionsfähigkeit bestimmende Energiemenge sich auf zwei Freiheitsgrade des Moleküls verteilen kann, was z: B. der Fall ist, wenn sie in einer harmonischen Schwingung aufgespeichert ist, ist nach GIBBS und BOLTZMANN die relative Zahl der Moleküle mit der Energie grösser als E (pro Grammol gerechnet) $e^{-\frac{E}{RT}}$. Wenn zwei Moleküle miteinander reagieren, kann man sich vorstellen, dass beide gewisse Mindestbeträge an Energie enthalten müssen. Wenn diese Mindestbeträge zusammen E sind, ist die relative Zahl der Stösse, die hinreichend energiereich sind, ebenfalls gleich $e^{-\frac{E}{RT}}$. Wenn diese sogenannte Aktivierungsenergie sich auf mehrere Freiheitsgrade verteilen kann, werden die Formeln etwas verändert.

Nun ist die Stosszahl auch mit der Temperatur etwas veränderlich. Bei Gasen kennen wir nach der kinetischen Gastheorie diese Stosszahl; sie ist $\sqrt{T}$ proportional. Bei Gasreaktionen ist also zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich durch die Formel ausdrücken lässt:

$$k = \mathrm{const} \cdot \sqrt{T} \,.\, e^{-\frac{E}{RT}},$$

was auch in der Tat zutrifft.

[1]) S. ARRHENIUS, Z. physikal. Ch. 4, 226. 1889.

Andererseits wurde die Idee der Energiequantelung von PLANCK eingeführt und durch spektroskopische Messungen konnten für eine grosse Zahl von Molekülen und Atomen die verschiedenen möglichen Energieniveaus bestimmt werden, und durch Gesamtheiten von ganzen Zahlen, sogenannten Quantenzahlen, charakterisiert werden. Die verschiedenen Quantenzahlen können auf besondere Vorgänge im Molekül bezogen werden; Rotationen und Schwingungen von Atomen und Atomgruppen, sowie Erregung einzelner Elektronen.

Es soll noch daran erinnert werden, dass die Spektroskopie (und zwar von ultraroten Banden, sichtbaren Banden sowie RAMAN-Spektren) zunächst die Differenzen der möglichen Energieniveaus gibt. Es treten aber nicht alle denkbaren Differenzen als Linien hervor, da das Absorbieren und Emittieren von Strahlung bekanntlich von Auswahlregeln bestimmt ist, wodurch gewisse Vorgänge verboten sind.

Die aktivierten Moleküle der Reaktionskinetik sind natürlich mit den erregten Molekülen der Spektroskopie zu identifizieren, und wir wollen untersuchen, ob diese Identität sich zahlenmässig nachweisen lässt.

Ein solcher Versuch muss zur Zeit an einer Reaktion zwischen sehr einfachen Molekülen geschehen, damit man weiss, dass die spektroskopisch gemessenen Erregungen nicht etwa an einem ganz anderen Ort im Molekül sitzen, als wo die Reaktion stattfindet. Auch ist es vorteilhaft, zunächst eine Gasreaktion zu wählen, damit nicht die Verhältnisse durch etwaige Solvatation kompliziert werden.

In der vortrefflichen Monographie von HINSHELWOOD[1]) finden sich alle bisher untersuchten homogenen Gasreaktionen referiert. Sie sind nicht sehr zahlreich. Auch die Kenntnis von den Quantenzuständen der Moleküle ist trotz vieler Arbeit ziemlich beschränkt.

In der Zersetzung von Jodwasserstoff nach

$$2HJ = H_2 + J_2$$

haben wir aber eine kinetisch untersuchte Reaktion, wo die Quantenzustände des Ausgangsstoffs als bekannt angesehen werden dürfen.

M. CZERNY[2]) hat nämlich zunächst das Rotationsspektrum dieses Stoffes ausgemessen. Aus seinen Messungen können wir die Energie-

[1]) C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, deutsch von PIETSCH. Leipzig 1928. [2]) M. CZERNY, Z. Physik 44, 235. 1927.

inhalte (pro Grammol) für die verschiedenen rotatorischen Quantenzahlen berechnen:

$n_{rot} =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$E =$	0	36·5	109·5	219	365	574	765	1019	1309	1638 cal.

Nur die Absorptionslinien, die von den Anfangszuständen $n_{rot} = 5$ bis 8 herrühren, waren hinreichend kräftig, um direkt beobachtet zu werden, entsprechend der mittleren rotatorischen Energie der Moleküle $\frac{3}{2} R T \sim 900$ cal bei Zimmertemperatur.

Die Schwingungen der zwei Atome gegeneinander geben zu dem Schwingungsspektrum Anlass. Bei Chlorwasserstoff sind von RANDALL und IMES[1]) zwei Doppelbanden bei 3·4637 und 1·7646 μ gemessen, von SCHAEFER und THOMAS[2]) eine Doppelbande bei 1·190 μ.

Die Wellenzahlen pro Zentimeter lassen sich durch die Formel ausdrücken:

$$\nu = 2937\, n - 50\, n^2 \text{ cm}^{-1},$$

wo n die Schwingungsquantenzahl ist.

Beim Bromwasserstoff haben RANDALL und IMES eine Doppelbande bei 3·9075 μ und BIRNSMADE und KEMBLE[3]) eine bei 1·98 μ gefunden. Deren Wellenzahlen werden durch die Formel ausgedrückt:

$$\nu = 2590\, n - 31\, n^2 \text{ cm}^{-1}.$$

Nun fand CZERNY einen Zusammenhang zwischen Rotationsspektrum und Schwingungsspektrum bei HF, HCl und HBr, wodurch er, diese Gesetzmässigkeit auf HJ anwendend, den Koeffizienten für n in der entsprechenden Formel für HJ zu 2272 cm^{-1} berechnen konnte. Tatsächlich fand er auch um diese Wellenzahl eine sehr schwache Absorptionsbande. Die übrigen Banden wurden aber nicht gemessen. Doch wollen wir den Koeffizienten für n^2 extrapolatorisch zu 20 ansetzen. Die hierdurch eingeführte Unsicherheit dürfte ziemlich beschränkt sein. Wir setzen also für das Schwingungsspektrum des HJ:

$$\nu = 2272\, n - 20\, n^2 \text{ cm}^{-1}.$$

Hieraus berechnen wir die Schwingungsenergie $N h c \nu$ des HJ-Moleküls für verschiedene Schwingungsquantenzahlen:

$n_{schw} =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$E =$	0	6404	12693	18869	24932	30880	36715	42436	48044 cal.

[1]) RANDALL und IMES, Physic. Rev. (2) **15**, 152. 1920. [2]) SCHAEFER und THOMAS, Z. Physik **12**, 330. 1922. [3]) BIRNSMADE und KEMBLE, Pr. Nat. Acad. Washington **3**, 420. 1918.

Zu jedem von diesen Zuständen können noch Rotationsquanten hinzukommen, deren Grösse erfahrungsgemäss nahe unabhängig davon ist, wieviele Schwingungsquanten das Molekül besitzt. Durch Addition der Zahlen der zwei Tabellen können wir also immer den Energieinhalt eines Moleküls mit den Quantenzahlen n_{schw}, n_{rot} angeben. Weiter können elektronisch erregte Zustände auftreten; diese wollen wir aber nicht verfolgen.

Statt dessen wenden wir uns den von BODENSTEIN[1]) ausgeführten kinetischen Messungen der Reaktion $2\,HJ = H_2 + J_2$ zu.

Wie schon angedeutet, lässt sich die Reaktionskonstante folgendermassen ausdrücken:

$$k = \text{const} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Durch Differenzieren und Umformen erhält man:

$$E = -R \cdot \frac{d\left(\log k - \frac{1}{2}\log T\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}.$$

Wenn man aus BODENSTEINS Angaben $\log k - \frac{1}{2}\log T$ sowie $\frac{1}{T}$ berechnet und diese Grössen als Ordinate und Abszisse gegeneinander aufträgt, ergibt sich nämlich eine Gerade, d. h. E ist eine Konstante. Aus der Neigung der Geraden wird E berechnet zu:

$$E = 43\,830 \text{ cal}.$$

Nun ist auffallend, dass die Summe der dritten und vierten Schwingungsquanten aus den spektroskopischen Daten berechnet,

$$E_3 + E_4 = 43\,800 \text{ cal}$$

beträgt.

Wir schliessen hieraus, dass die Reaktion im Gasraum zustande kommt, wenn zwei Moleküle mit drei bzw. vier Schwingungsquanten zusammenstossen. Die translatorische und rotatorische Energie scheint nicht beteiligt zu sein. Wären sie dies, würde man die eingangs erwähnte Formel etwas abändern, wodurch die Aktivierungsenergie etwas grösser ausfällt. Dafür, dass jedenfalls oft die translatorische Energie nicht aktivierend wirkt, werden wir später weitere Indizien finden.

$E_2 + E_5$ beträgt 43600 cal, $E_1 + E_6 = 43\,100$ cal und $E_7 = 42\,440$ cal. Die Annahme, dass auch diese Stösse zum Umsatz führen, erhöht

[1]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **29**, 295. 1899.

dagegen auch die berechnete Aktivierungsenergie ein wenig, bis zu 45100 cal. Die Nichtübereinstimmung ist wohl ausserhalb der Versuchsfehler.

Dagegen wird man wohl vorläufig annehmen, dass auch Stösse von zwei vierquantigen Molekülen Reaktion geben. Solche (4, 4)-Stösse sind aber viel seltener als (3, 4)-Stösse.

Dass praktisch alle (3, 4)-Stösse auch wirklich zu Reaktion führen, geht aus folgender Rechnung hervor, die mit einigen Veränderungen von HINSHELWOOD entnommen ist:

Aus der inneren Reibung des Jodwasserstoffs berechnet sich der Molekülhalbmesser 1·7 ÅE. Dann berechnet sich die Stosszahl bei 556° abs.

$$Z = 2\sqrt{2}\pi n^2 r^2 \bar{c}.$$

Die Zahl der erfolgreichen Stösse wird aus BODENSTEINS Messung berechnet. Die relative Zahl der erfolgreichen Stösse berechnet sich in dieser Weise zu $3\cdot 8 \cdot 10^{-18}$. Wenn wir dies

$$3\cdot 8 \cdot 10^{-18} = x \cdot e^{-\frac{43800}{556\,R}}$$

setzen, ergibt sich $x = 0\cdot 6$. Dies ist innerhalb der Versuchsfehler und der Unsicherheit des Stosszahlansatzes gleich Eins zu setzen.

Die Übereinstimmung zwischen der reaktionskinetischen Aktivierungsenergie und den spektroskopisch berechneten Quantenzuständen ist unerwartet gut. Die Versuchsfehler sind wohl viel grösser.

Weil die ultraroten Absorptionsbanden so schwach sind, kann von Aktivierung durch Strahlung keine Rede sein. Praktisch geraten alle aktivierten Moleküle durch Stoss in diesen Zustand.

Die entgegengesetzte Reaktion kann nicht in der gleichen Weise geprüft werden, denn einerseits gehen die Ansichten über die Grösse der Schwingungsquanten des Wasserstoffs noch weit auseinander, andererseits sind die Schwingungsquanten des Jods sehr klein. Das erste beträgt nur 587 cal[1]).

Wir wollen statt dessen die Gasreaktion verlassen und dieselbe Reaktion betrachten, wenn sie heterogen an Gold- und Platinoberflächen verläuft.

Wenn z. B. ein Elektron erregt wird, verändern sich meistens die Grössen der Schwingungs- und Rotationsquanten erheblich. Eine Ad-

[1]) WOOD und KIMURA, Phil. Mag. **35**, 252. 1918. LENZ, Physikal. Z. **21**, 693. 1920.

sorption des Moleküls ist zwar ein viel milderer Eingriff; doch kann auch dadurch die Grösse der Quantensprünge zuweilen erheblich verändert werden, wie aus den Farben der FAJANSschen Adsorptionsindicatoren für argentometrische Titrierung zu ersehen ist. Die Schwingungsquanten eines adsorbierten Moleküls müssen daher gar nicht gleich denen des freien Moleküls sein, aber andererseits ist es durchaus möglich, dass die Veränderung klein ist. Wenn z. B. *HJ* so an das Metall adsorbiert wird, dass das Wasserstoffatom aussen sitzt, wird wahrscheinlich das Schwingungsquant nur wenig beeinflusst.

HINSHELWOOD und PRICHARD[1]) haben die Zersetzung des *HJ* an einer Goldoberfläche untersucht. Die Reaktion war nullter Ordnung. Dies bedeutet, dass das ganze Adsorptionsvermögen des Metalls immer vollständig in Anspruch genommen ist. Die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie ist dann gleich der wirklichen zu setzen, weil die Adsorption nicht von der Temperatur abhängt. Die genannten Verfasser fanden die Aktivierungsenergie zu 25000 cal. Dies ist wieder auffallend nahe identisch mit dem Energieinhalt zweier Moleküle, deren Schwingungsquanten zusammen vier sind: $E_4 = 24930$ cal, $E_1 + E_3 = 25270$ cal, $2\,E_2 = 25380$ cal. Man wird also annehmen, dass zwei an *Au* adsorbierte *HJ*-Moleküle miteinander reagieren, wenn sie zusammen vier Schwingungsquanten besitzen.

Vielleicht ist statt dessen, wie HINSHELWOOD meint, der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang monomolekular: $HJ = H + J$. Dann muss das zerfallende Molekül vier Quanten besitzen. Dieser Vorgang impliziert eine Desorptionsenergie der *H*- und *J*-Atome von mindestens 66000 − 25000 = 41000 cal (66000 cal = Dissoziationsenergie des Jodwasserstoffs in der Gasphase).

Die Zersetzung des Jodwasserstoffs am Platin wurde von HINSHELWOOD und BURK[2]) untersucht. Weil der entstehende Wasserstoff die Reaktion verzögert, wurde solcher von vornherein zugesetzt, damit dessen Partialdruck einigermassen konstant bleibe. Dann erschien die Reaktion monomolekular.

Weil also ein Hemmungsstoff anwesend war, ist die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie grösser als die wirkliche, und zwar höchstens um die Desorptionsenergie des Hemmungsstoffs grösser.

[1]) HINSHELWOOD und PRICHARD, J. chem. Soc. London **127**, 1552. 1925.
[2]) HINSHELWOOD und BURK, J. chem. Soc. London **127**, 2896. 1925.

Andererseits erscheint die Aktivierungsenergie zu klein, weil nicht die ganze Oberfläche mit *HJ* besetzt war, in welchem Falle die Reaktion nullter Ordnung gewesen wäre, und diese Verkleinerung ist höchstens gleich der Desorptionsenergie des *HJ* [1]). Daher können wir leider nicht die von den genannten Verfassern gemessene Aktivierungsenergie 13800 cal ohne weiteres als wahre Aktivierungsenergie ansprechen, aber weil die Desorptionsenergien wohl je nur einige Tausend Calorien betragen dürfen, ist es nicht unwahrscheinlich, dass die wahre Aktivierungsenergie 12700 cal beträgt, in Übereinstimmung mit dem Energieinhalt eines zweiquantigen Moleküls.

Bei den zwei katalytischen Reaktionen fanden wir also erheblich kleinere Aktivierungsenergien als bei den Gasreaktionen. Man findet häufig die Ansicht ausgesprochen, dass die Wirkung des Katalysators lediglich in der Verminderung der Aktivierungsenergie bestände. (Hinshelwood wendet sich doch gegen die Ansicht, dass heterogene Reaktionen im allgemeinen kleinere Aktivierungsenergien hätten, als homogene.) Doch kann eine solche Formulierung nicht den Kern der Sache treffen; vielmehr wird man das Wesen des Katalysators so formulieren: Durch dessen Störungsfeld werden früher verbotene Vorgänge im Katalysandmolekül [2]) zugelassen [3]).

Zunächst scheint es wohl, dass diese Fassung nichts mehr besagt, als was schon Berzelius über Katalyse wusste. Aber es muss betont werden, dass die Analogie mit den heute bekannten Auswahlregeln der Spektroskopie vollständig ist. Die theoretischen Physiker werden sicher mit der Zeit die spektroskopischen Auswahlregeln und die Regeln für Energieübertragung beim Molekülstoss sowie diejenige, die den Eintritt von chemischen Umsetzungen bestimmen, unter dieselben allgemeinen Prinzipien vereinigen können.

Die Spezifität des Energieaustauschs beim Stoss kommt sehr klar zutage bei z. B. der von Hinshelwood und Askey [4]) untersuchten

---

[1]) Vgl. Hinshelwoods schon zitierte Monographie, S. 164ff. [2]) Es scheint angemessen, das Wort „Katalysand“ statt wie früher „Substrat“ für das Objekt des Katalysators zu verwenden. Bei unseren Beispielen wäre der Name „Substrat“ sogar mehr für die metallische Unterlage geeignet. [3]) Bei Reaktionen in Lösungen sind ebenso wie bei den besprochenen heterogenen Reaktionen die reagierenden Moleküle dauernd dem störenden Einfluss fremder Moleküle unterworfen. Man kann nicht an dieser Tatsache vorbeigehen: In Lösungen übersteigen die Aktivierungsenergien selten 25000 cal, während sie in der Gasphase meistens viel grössere Beträge annimmt. [4]) Hinshelwood und Askey, Pr. Roy. Soc. (A) **115**, 215. 1927.

Zersetzung von Dimethyläther. Die Aktivierungsenergie kann nämlich an ein Äthermolekül nur von einem anderen aus übertragen werden, oder von einem H_2-Molekül aus, dagegen nicht von He, N_2, CO, CO_2 und CH_4. Dies muss vor allem so gedeutet werden, dass die kontinuierliche Translationsenergie nicht aktivierend wirkt, sondern nur die gequantelte Energie.

Bei der Reaktion $2\,O_3 = 3\,O_2$ kann die Rechnung, wenn auch viel unsicherer, ebenso durchgeführt werden. Der Temperaturkoeffizient wurde von CLEMENT[1]) zu 26000 cal bestimmt, von BELTON, GRIFFITH und McKEOWN[2]) zu 27770 cal. Andererseits fand EVA V. BAHR[3]) eine Absorptionsbande bei 9·5 μ und eine bei 4·7 μ, während WARBURG und LEITHÄUSER[4]) die letztere zu 4·756 μ bestimmte. Die Wellenzahlen sind 1053 und 2103 cm^{-1}. Wir werden uns mit der Formel $\nu = 1052\,n$ begnügen, weil der Koeffizient für n^2 sich nicht genau bestimmen lässt und betonen nur, dass hierdurch die Energiewerte der höheren Sohwingungsquantenzustände etwas zu gross ausfallen. Sie sind:

$n=$ 0	1	2	3	4	5
$E=$ 0	2990	6000	8980	11980	14970 cal.

$E_4 + E_5$ beträgt 26950 cal, $2\,E_5 = 29940$ cal. Somit scheint die Reaktion zwischen vier- und fünfquantigen oder zwei fünfquantigen Molekülen einzutreten. Wegen der Unsicherheit der Versuchsergebnisse ist allerdings die Übereinstimmung hier nicht so gut wie beim Jodwasserstoff.

1) CLEMENT, Ann. Physique (4) **14**, 341. 1904. 2) BELTON, GRIFFITH und McKEOWN, J. chem. Soc. London **1926**, 3153. 3) E. v. BAHR, Ann. Physique (4) **33**, 585. 1910. 4) WARBURG und LEITHÄUSER, Ann. Physik (4) **28**, 313. 1909.

Bemerkungen zu einer Abhandlung von Eucken und Hoffmann über die spezifischen Wärmen des Chlors.

Von

J. Riddick Partington.

(Eingegangen am 1. 2. 30.)

Eucken und Hoffmann haben behauptet, dass eine Messung der spezifischen Wärme des Chlors, die Verfasser ausgeführt hat, einen zu kleinen Wert geliefert habe, weil zur Berechnung eine falsche Zustandsgleichung benutzt worden sei. Es wird gezeigt, dass die vom Verfasser verwendete Berthelotsche Gleichung die gesamten vorhandenen Dichtemessungen am Chlor richtig wiedergibt, und dass andere von Eucken und Hoffmann nicht erwähnte Bestimmungen der spezifischen Wärme besser zu dem kleinen Wert des Verfassers stimmen.

In dieser Zeitschrift[1]) haben Eucken und Hoffmann einige Bemerkungen über eine frühere Arbeit des Verfassers[2]) gemacht, die eine Besprechung verlangen. Die genannten Autoren haben behauptet, dass ein vom Verfasser angenommener Wert der spezifischen Wärme des Chlors zu klein sei, und dass der Grund dafür die Benutzung „einer unrichtigen Zustandsgleichung" gewesen sei. Ich muss demgegenüber darauf hinweisen, dass ich in jener Arbeit ausdrücklich dargelegt habe, dass die von mir benutzte Berthelotsche Zustandsgleichung tatsächlich imstande ist, die Eigenschaften des Chlors richtig darzustellen. Dieser Beweis ist in Tabelle 3 (S. 604) meiner Arbeit zu finden. Sie zeigt, dass die Übereinstimmung genügend ist, da die Abweichungen unter den experimentellen Werten beträchtlich sind, wie ich ebenfalls dort bemerkt habe.

In der Abhandlung von Eucken und Hoffmann sind, mit Ausnahme von ihrem eigenen und zwei anderen Werten, nur die Angaben der Dichten von Pier zum Vergleich herangezogen. Piers Zahlen geben aber, wie ich ebenfalls früher bemerkt habe, keine direkten Bestimmungen der Dichten, sondern sie beruhen sämtlich auf dem Wert, den Moissan und Binet du Jassoneix bei 0° C gefunden haben. Dieser Wert ist aber nicht gut mit den Berechnungen von Eucken und Hoffmann verträglich. Alle anderen Dichtebestimmungen, ausser

[1]) Z. physikal. Ch. (B) 5, 442. 1929. [2]) Physikal. Z. 15, 601, 775. 1914.

zwei, die nach Abschluss meiner Berechnungen veröffentlicht sind[1]), werden von ihnen nicht erwähnt.

Um die Sache etwas aufzuklären, habe ich in Tabelle 1 sämtliche heute in Betracht kommende Messungen zusammengestellt. Neben den Beobachtungen stehen die Berechnungen mittels der BERTHELOTschen Zustandsgleichung, dem früheren Temperaturbereich gegenüber nach oben wie nach unten erweitert. In ihnen habe ich als kritische Konstanten des Chlors folgende Werte benutzt: $p_k = 76$ Atm.,

Tabelle 1.

t^0 C	Δ (beob.)	Δ (ber.) CALLENDAR	Δ (ber.) BERTHELOT	Beobachter
— 29·2	2·5050	2·5078	2·5090	EUCKEN und HOFFMANN
— 23·2	2·503	2·5017	2·5050	EUCKEN und HOFFMANN
0	2·4910	2·4863	2·4906	LEDUC
	2·4900	—	—	MOISSAN und JASSONEIX (PIER)
	2·4856	—	—	JAQUEROD und TOURPAIN
10	2·428	2·4816	2·4860	MOISSAN und JASSONEIX
	2·611	—	—	TREADWELL und CHRISTIE[2])
12·5	2·480	—	—	MOISSAN und JASSONEIX
15	2·479	2·4793	2·4838	JAQUEROD und TOURPAIN
16	2·4814	2·4788	2·4835	PIER (interpoliert)
20	2·4807	2·4770	2·4820	LUDWIG
	2·592	—	—	TREADWELL und CHRISTIE[2])
21	2·4819	—	2·4815	JAHN
	2·4710	—	—	KRAFFT
25	2·4768	2·4752	2·4803	PIER (ber.)
50	2·4692	2·4679	2·4729	PIER (ber.)
	2·4685	—	—	JAHN
100	2·4615	2·4593	2·4632	LEDUC
	2·4685	—	—	JAHN
	2·4601	—	—	PIER (ber.)
150	2·4609	2·4556	2·4576	LUDWIG
	2·4561	—	—	PIER (ber.)
184	2·4538	—	2·4548	PIER (ber.)
200	2·4510	2·4524	2·4542	JAHN
	2·4502	—	—	LUDWIG
	2·4540	—	—	PIER (ber.)

[1]) JAQUEROD und TOURPAIN, J. Chim. physique **11**, 17. 1913, bei EUCKEN und HOFFMANN steht versehentlich 1919. [2]) Berechnet aus Werten bei tieferen Drucken mittels einer Gleichung von LEDUC, eingeführt bei JAQUEROD und TOURPAIN. Sämtliche Werte von PIER beruhen auf dem Wert, den MOISSAN und DU JASSONEIX bei 0° C gefunden haben.

$T_k = 414°$ abs.; früher (und in der Berechnung der spezifischen Wärmen, die ich noch später geben will) habe ich $p_k = 84$ Atm. (nach DEWAR) angenommen. Als Wert für Δ_0 (Luft = 1) setze ich 2·4468. (In meiner früheren Arbeit ist als Druckfehler 2·236 gegeben; die Rechnungen sind aber mit dem richtigen Wert ausgeführt.) In der Tabelle 1 befinden sich ferner die Werte von Δ, die aus der CALLENDARschen Zustandsgleichung, in der von EUCKEN und HOFFMANN gegebenen Form, berechnet sind. Diese Gleichung ist theoretisch weniger befriedigend als die BERTHELOTsche, eben weil sie drei willkürliche Konstanten enthält, die BERTHELOTsche dagegen keine.

Wie man leicht aus der Tabelle 1 sieht, gibt die BERTHELOTsche Gleichung die experimentellen Resultate (die nicht gut unter sich in Übereinstimmung sind) ebenso gut wieder als die von EUCKEN und HOFFMANN. Daher sind meine Resultate richtig berechnet mittels einer richtigen Zustandsgleichung, und man sieht, dass die Vermutung von EUCKEN und HOFFMANN unrichtig ist.

Dem vorstehenden möchte ich nun noch einige Bemerkungen über die spezifischen Wärmen des Chlors hinzufügen. EUCKEN und HOFFMANN haben merkwürdigerweise nur zwei ältere Resultate im Vergleich mit ihren eigenen Werten erwähnt, nämlich das von VOLLER und das meinige. Das erste, sagen sie, stimmt mit ihren eigenen Werten überein, das letztere soll „merklich zu tief" sein. Die Arbeit von VOLLER kenne ich nur aus einer Dissertation von KEUTEL, die ich ebenfalls in meiner früheren Arbeit diskutiert habe. VOLLER soll, nach KEUTEL, die Werte „6·1 bis 6·2" für C_v gefunden haben, was einen Versuchsfehler von etwa 1·5% einschliesst. Nun ist dieser Wert (6·1 bis 6·2) nicht mit dem von KEUTEL verträglich. Ich konnte zeigen, dass der Wert 6·13, den KEUTEL berechnet hat, unrichtig ist, und dass der richtige Wert 5·89 sein soll. Neuberechnet[1]) ist er sogar nur 5·75. Es liegen aber noch andere Werte vor, die EUCKEN und HOFFMANN hätten zum Vergleich heranziehen können. Diese gebe ich in der Tabelle 2. Alle Werte sind aus dem genannten Werk von PARTINGTON und SHILLING entnommen. (Auf S. 194 steht irrtümlich als Druckfehler 7·051 als C_p-Wert von STRECKER; eigentlich soll 8·051 stehen.) Man sieht, dass, ausgenommen von einem unwahrscheinlich hohen Wert von KUNDT, die Zahlen von VOLLER und von EUCKEN

[1]) Vgl. PARTINGTON und SHILLING, The Specific Heats of Gases, S. 194. Benn Bros, London 1924.

Tabelle 2.

t^{0} C	C_v		t^{0} C	C_v	
0	5·92	Strecker	0	6·15	Eucken und Hoffmann (B.)
5·7	5·65	Martini		6·19	Eucken und Hoffmann (C.)
16	5·75	Keutel	20	6·1—6·2	Voller
16	5·97	Partington	20	6·58	Kundt

und Hoffmann ganz isoliert sind. Die zwei Werte für C_v habe ich aus dem C_p-Wert von Eucken und Hoffmann mittels der Berthelotschen Gleichung (B.), sowohl als mittels der Callendarschen (C.) berechnet. Man möge auch bemerken, dass, wenn Eucken und Hoffmann den kleineren Wert von Voller angenommen hätten, derselbe auch schon merklich tiefer als ihre Kurve liegen würde. Auf dieser Kurve sollen die Werte von $C_{p\infty}$ liegen, die Eucken und Hoffmann mittels der Callendarschen Gleichung berechnet haben. Die Gleichung, die Eucken und v. Lüde[1]) geben, ist unrichtig, obwohl die Resultate mittels der richtigen Gleichung berechnet worden sind. Ich glaube, dass die Werte für $C_p - C'_{p\infty}$, die man aus der Callendarschen Gleichung berechnet, zu hoch sind. Für $C_{p\infty}$ kann man direkt

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -\frac{T \partial_v^2}{\partial T^2}$$

aus den Pierschen Werten des mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Chlors ermitteln:

$$\frac{1}{v_0} \cdot \overline{\frac{\partial v}{\partial T}} = 0{\cdot}003833 \text{ für } 0^\circ \text{ bis } 100^\circ \text{ C bei 1 Atm.}$$
$$= 0{\cdot}003804 \text{ für } 0^\circ \text{ bis } 184^\circ \text{ C bei 1 Atm.}$$

Setzt man $\frac{\partial v}{\partial T} = \alpha_0 + \beta t^\circ$ C, so findet man $\beta = -0{\cdot}0002143$ und daher für 16° C: $\frac{\partial C_p}{\partial p} = 0{\cdot}107$ g/cal/Atm. pro Mol. Aus der Berthelotschen Gleichung bekommt man den merklich kleineren Wert 0·065, während uns die Callendarsche Gleichung, richtig verwendet, 0·267 liefert. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und theoretischen Werten, die Eucken und Hoffmann finden, beruht daher auf der Wahl der Zustandsgleichung, die sie getroffen haben. Es sei noch erwähnt, dass ich noch einige weitere unveröffentlichte Schallgeschwindigkeitsmessungen im Chlor gemacht habe, die gut mit den

[1]) Eucken und v. Lüde, Z. physikal. Ch. (B) 5, 435. 1929.

früheren übereinstimmen, und ich glaube daher, dass meine 1913 veröffentlichten Beobachtungen ziemlich genau sind. Sie hätten aber korrigiert werden sollen für den Rohreffekt[1]), den ich auf Grund der Vermutungen von KEUTEL unterschätzt hatte, wie auch für die Feuchtigkeit der Luft im Vergleichsrohr. Diese Korrektionen aber würden zu einem C_v-Wert führen, der noch etwas kleiner als 5·97 würde. Wenn man andererseits anstatt 84 Atm. für den kritischen Druck des Chlors den Wert 76 Atm. annimmt, so liefern die Ergebnisse meiner Arbeit folgende Werte:

$$C_v = 6{\cdot}00;\ C_p = 8{\cdot}14;\ \frac{C_p}{C_v} = 1{\cdot}357$$

(Berechnungen mittels der BERTHELOTschen Zustandsgleichung). Die Resultate anderer Autoren, die ich zum Vergleich mit meinen herangezogen habe, fallen dann ebenfalls in die Nähe von $C_v = 6{\cdot}00$ g/cal. Der Unterschied zwischen 5·97 und 6·00 ist aber aus angeführten Gründen nicht viel grösser, als der mögliche Fehler. Allerdings soll der Wert eher kleiner als grösser als 6·00 sein.

Zum Schluss noch eine besondere Bemerkung: Ich fand, dass die Wellenlänge im Chlor etwa 0·5% vergrössert wird, wenn man das Licht einer Quecksilberlampe aus Quarz durch die Wände des Glasrohres in das Chlor gehen lässt. Diesen Effekt, den auch TRAUTZ und SCHLESINGER gefunden haben[2]), deute ich nicht, wie diese Autoren, als eine Verminderung der spezifischen Wärme des Chlors, sondern glaube, dass er eine Konsequenz der Temperaturerhöhung des BUDDE-Effekts sei, den ich ebenfalls beobachten konnte, sowohl für feuchtes Chlor, als auch für Chlor, das über Phosphorpentoxyd geleitet wurde. Allerdings war die Volumzunahme bei meinen Beobachtungen des BUDDE-Effekts viel kleiner, als der zur Wellenlängevergrösserung nötigen Temperaturzunahme entsprach. Ich möchte vermuten, dass die Erwärmung und Dilatation des Chlors während der Belichtung einen Einfluss auf die Dichtigkeitsbestimmungen gehabt haben, der die sehr abweichenden Resultate vielleicht erklären könnte. Ich hoffe, später einige Beobachtungen über diesen Gegenstand zu veröffentlichen.

[1]) Siehe PARTINGTON und SHILLING, loc. cit., S. 52f., 88f., 93f. [2]) Z. Elektrochem. 18, 518. 1912.

London, University, East London College.

Erwiderung auf die voranstehenden Bemerkungen des Herrn J. Riddick Partington.

Von

A. Eucken.

(Eingegangen am 15. 3. 30.)

Die von Herrn Partington erhobenen Einwände werden als unberechtigt abgelehnt.

Neuere Untersuchungen über die Zustandsgleichung realer Gase[1]) zeigen mit voller Deutlichkeit, dass die Anwendbarkeit der Daniel Berthelotschen Zustandsgleichung zeitweise erheblich überschätzt worden ist, und dass zu genaueren Berechnungen, abgesehen von einzelnen Fällen, die Callendarsche Gleichung unbedingt den Vorzug verdient[2]). Speziell beim Chlor war von vornherein ein zwischen 2 und 3 liegender Exponent der Callendarschen Formel zu erwarten[3]).

Was das von Herrn Partington in extenso noch einmal beigebrachte Zahlenmaterial über die Gasdichte des Cl_2 anlangt, so haben wir es vorgezogen, uns auf die Verwendung der besten, d. h. in einer graphischen Darstellung am wenigsten streuenden Ergebnisse, nämlich die sorgfältigen Messungen des Ausdehnungskoeffizienten des Cl_2 durch M. Pier bei höheren Temperaturen zu beschränken. Hierbei wäre es freilich vielleicht richtiger gewesen, als Bezugswert für die Pierschen Beobachtungen nicht den älteren Moissanschen Wert bei 0°, sondern den neueren von Jaquerod und Tourpain herrührenden zu wählen. Dann ergibt sich aber, dass die mittels der D. Berthelotschen Gleichung berechneten Gasdichten oberhalb 50° C mit Ausnahme je eines Wertes von Jahn und Ludwig durchweg zu hoch liegen. Es gewinnt nach Anbringung der erwähnten Korrektur an den Pierschen Werten sogar den Anschein, als ob der Callendarsche Exponent vielleicht noch etwas grösser, keineswegs aber kleiner als 2·6 sei.

Ich vermag hiernach die von Herrn Partington ausgeübte Kritik nicht als zutreffend anzuerkennen und halte unsere Ergebnisse in vollem Umfange aufrecht.

---

[1]) Z. B. Eucken und Meyer, Z. physikal. Ch. (B) 5, 452. 1929. [2]) Vgl. auch Handbuch für Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, insbesondere S. 404 und 467. [3]) Bei dem etwa die gleiche Siedetemperatur wie das Cl_2 besitzenden NH_3 wurde der Exponent 2·87 gefunden; beim Cl_2 muss derselbe etwas niedriger sein, da beim NH_3 ein wenn auch schwacher Dipol vorhanden ist, der den Exponenten etwas erhöht.

Vorläufige Mitteilung.

Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Chlor in raumisomeren organischen Verbindungen[1].

Von

Otto Stelling.

(Eingegangen am 15. 3. 30.)

Es wird einen Einfluss von der räumlichen Anordnung der Atome auf das K-Röntgenabsorptionsspektrum des Chlors nachgewiesen.

Der Verfasser hat früher gezeigt[2]), dass anorganische, komplexe Verbindungen, wie z. B. $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$, die in zwei raumisomeren Formen existieren, verschiedene K-Absorptionsspektren des Chlors geben, je nachdem die cis- oder die trans-Verbindung untersucht wird. Man könnte nun annehmen, dass organische Chlorverbindungen ähnliche Erscheinungen geben sollten. Es hat sich auch gezeigt, dass dies der Fall ist.

Die genannten anorganischen Verbindungen geben Absorptionsspektren mit zwei deutlich getrennten Kanten, von denen die langwelligste einer Einwirkung seitens der räumlichen Anordnung der Atome unterliegt. Die organischen Chlorverbindungen geben ebenfalls zwei Kanten. Es hat sich aber gezeigt, dass hier die kurzwelligste

Tabelle.

Substanz		K_1 in X.E.	K_2 in X.E.
meso-Dichlorbernsteinsäure	$Cl \cdot CH \cdot COOH$ $Cl \cdot CH \cdot COOH$	4387·5	4377·3
rac-Dichlorbernsteinsäure	$Cl \cdot CH \cdot COOH$ $Cl \cdot CH \cdot COOH$	4387·4	4378·6
d-Dichlorbernsteinsäure	$Cl \cdot CH \cdot COOH$ $Cl \cdot CH \cdot COOH$	4387·2	4378·6
l-Dichlorbernsteinsäure	$Cl \cdot CH \cdot COOH$ $Cl \cdot CH \cdot COOH$	4387·2	4378·4
Monochlorfumarsäure	$Cl \cdot C \cdot COOH$ $HOOC \cdot C \cdot H$	4386·8	4377·5
Monochlormaleinsäure	$Cl \cdot C \cdot COOH$ $H \cdot C \cdot COOH$	4387·4	4378·9

[1]) Vgl. Rep. of the 18. Scand. Nat. Cong. in Copenhagen. 1929. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 650. 1927.

Kante beeinflusst wird. Bis jetzt sind nur die vier isomeren Dichlorbernsteinsäuren und die Monochlorfumarsäure und Monochlormaleinsäure untersucht[1]). Die Resultate der Wellenlängenmessungen sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Ganz wie man erwarten konnte, geben die beiden aktiven Formen und die Racemform identische Resultate. Die meso-Säure gibt aber einen kleineren Wellenlängenwert für die kurzwellige Kante. Für die Chlorfumar- und die Chlormaleinsäure gelten ähnliche Verhältnisse, indem das Fumarsäurederivat den kleineren Wert gibt. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung zwischen der meso-Dichlorbernsteinsäure und der Chlorfumarsäure. Hervorzuheben ist auch, dass für alle diese Verbindungen die Wellenlänge der weichen Kante konstant ist.

Sobald die jetzt im Gange befindlichen Untersuchungen von einer ganzen Reihe anderer Verbindungen abgeschlossen sind, sollen die Resultate näher diskutiert werden.

---

[1]) Die Substanzen sind mir von Herrn Prof. Dr. B. Holmberg, Stockholm, gütigst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch hier meinen herzlichsten Dank sage.

Lund, Chemisches Institut der Universität.
12. März 1930.